
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2010

Keszthely, 2010. október 20–22

**A konferencia
programja és előadás kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2010

Keszthely, 2010. október 20–22

A konferencia szervezői:



az MTA Radiokémiai Bizottság és munkabizottságai
(URL: <http://www.kfki.hu/~cheminfo/osztaly/bizott/radio.html>)

és



a Magyar Kémikusok Egyesülete Radioanalitikai Szakcsoportja
(URL: <http://www.mke.org.hu>)

A kiadványt szerkeszti:

Szentmiklósi László

az MTA Radiokémia Bizottság titkára
E-mail: szentm@iki.kfki.hu

ISBN

A konferencia megrendezését támogatta:



Apponyi Albert program

A projekt a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal támogatásával valósult meg.



A rendezvényen kiállítóként vesz részt:



Canberra Packard Kft.
1118 Budapest, Pannónhalmi út 35/A
Telefon: 06 1 248 2420,
Fax: 06 1 248 2424
E-mail: c.buda@cpce.net és hdeak@cpce.net

TARTALOM

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	5
A konferencia programja	7
A konferencia előadás kivonatai - szerda	12
„Hevesy György Ifjúsági Nívódíj” - pályázatok	20
A konferencia előadás kivonatai - csütörtök	67
A konferencia előadás kivonatai - péntek	75
Book of abstracts	87

Regisztráció

Hotel Helikon, 8360 Keszthely Balatonpart 5.

2010. október 20, szerda, 11:00 – 14:00

Szállás és étkezés

Hotel Helikon, 8360 Keszthely Balatonpart 5.

2010. október 20., szerda

Ebéd:	13:00 – 14:00
Vacsora:	20:00 – 21:00

2010. október 21., csütörtök

Reggeli:	07:30 – 09:00
Ebéd:	12:30 – 13:30
Bankett:	19:30 –

2010. október 22., péntek

Reggeli:	07:30 – 08:30
Ebéd:	13:10 – 14:30

Közlekedés

Autóbusz menetrend:

<http://www.menetrendek.hu/cgi-bin/menetrend/html.cgi>

Vasúti menetrend:

<http://elvira.mav-start.hu/>

Autó (GPS):

46°45'40.85''É, 17°15'16.56''K

Térkép



A konferencia

PROGRAMJA

SZERDA

14:00 – 14:10 Az Őszi Radiokémiai Napok 2010 megnyitása
Homonnay Zoltán, a MTA Radiokémiai Bizottság és a MKE Radio-analitikai Szakcsoportja nevében

I. szekció Elnök: Homonnay Zoltán

14:10 – 14:15 a szekció megnyitása

14:15 – 15:00 Hamvas István: A MAGYAR NUKLEÁRIS ENERGIATERMELÉS MÚLTJA, JELENE ÉS JÖVŐJE

15:00 – 15:20 Menyhárt Ádám: A PAKSI ATOMERŐMŰ 2. BLOKKI PIHENTETŐ MEDENCÉJÉNEK ÁLLAPOTVIZSGÁLATA LEÁLLÍTOTT VÍZ-TISZTÍTÓ MELLETT

15:20 – 15:40 Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Szőke Larisza, Tilky Péter: BESUGÁRZÁSI DÓZIS-HATÁRÉRTÉKEK MEGHATÁROZÁSA GUMITÖMÍTÉSEKRE

15:40 – 16:00 Schunk János, VEGYÉSZETI FELADATOK A PAKSI REAKTORBLOKKOK ÜZEMELTETÉSÉVEL KAPCSOLATBAN

16:00 – 16:20 Szünet

II. szekció Elnök: Wojnárovits László

16:20 – 16:40 M. Nagy Noémi, Kónya József: OLDOTT HIGANY(II)-SPECIESZEK AGYAGÁSVÁNYON TÖRTÉNŐ MEGKÖTŐDÉSÉNEK SZOKATLAN PH-FÜGGÉSE

16:40 – 17:00 Kasztovszky Zsolt: CHARISMA – EGY ÚJ PÁLYÁZATI LEHETŐSÉG EURÓPAI KUTATÓINTÉZETEKHEZ A KULTURÁLIS ÖRÖKSÉG KUTATÓI SZÁMÁRA

17:00 – 17:20 Szentmiklósi László, Kis Zoltán, Révay Zsolt, Belgya Tamás, Kasztovszky Zsolt: TÉRBELI ELEMELOSZLÁS RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLATA NEUTRONOKKAL

17:20 – 17:40 Bagi János, Szentmiklósi László, Hlavathy Zoltán, Révay Zsolt, Serf Egyed: URÁN KIMUTATATÁSA AKTÍV HIDEGNEUTRONOS KOINCIDENCIA-MÉRÉSEL

17:40 – 18:00 Szünet

III. szekció

18:00 – 19:00 A RADIOKÉMIAI BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE

20:00 – Vacsora

CSÜTÖRTÖK

09:00 – 09:10 A konferencia Hevesy Ifjúsági Nívódíjért folyó verseny megnyitása
Solymosi József, Lévy Béla

IV.szekció Elnök: Kuzmann Ernő

09:10 – 09:30 Osváth Szabolcs, Vajda Nóra, Széles Éva, Stefánka Zsolt, Molnár Zsuzsa: NEHEZEN MÉRHETŐ RADIONUKLIDOK MEGHATÁROZÁSA ATOMERŐMŰI HULLADÉKOKBAN

09:30 – 09:50 Horváthné Deák Emese, Nagyné Szabó Andrea, Baja Bernadett, Varga Kálmán, Németh Zoltán, Schunk János, Patek Gábor: KÉMIAI DEKONTAMINÁCIÓS BÁZISTECHNOLÓGIA PERMANGÁNSAVAS ELŐOXIDÁCIÓS LÉPÉSÉNEK HATÁSVIZSGÁLATA KÜLÖNBÖZŐ ACÉLFELÜLETEKEN

09:50 – 10:10 Baja Bernadett, Varga Kálmán, Németh Zoltán, Horváthné Deák Emese, Nagyné Szabó Andrea, Patek Gábor, Baradlai Pál, Schunk János: KÉMIAI DEKONTAMINÁCIÓS TECHNOLÓGIÁK HATÉKONYSÁGÁNAK ÉS FELÜLETKÉMIAI HATÁSAINAK ÖSSZEHASONLÍTÓ ELEMZÉSE

10:10 – 10:30 Buszlai Péter, Homonnay Zoltán: VAS-KELÁTOK ÉS PEROXINITRIT REAKCIÓJÁNAK TANULMÁNYOZÁSA MÖSSBAUER-SPEKTROSZKÓPIÁVAL

10:30 – 10:50 Mácsik Zsuzsanna, Vajda Nóra, Széles Éva, Katona Róbert: MÓDSZERFEJLESZTÉS NUKLEÁRIS BIZTOSÍTÉKI CÉLÚ DÖRZSMINTÁKBAN TALÁLHATÓ EGYEDI FORRÓ RÉSZECSKÉK ANALÍZISÉRE

10:50 – 11:10 Homlok Renáta, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: VÍZBEN OLDOTT GYÓGYSZERMARADVÁNYOK SUGÁRZÁSOS LEBONTÁSA: DICLOFENAC

11:10 – 11:30 Svidró Márk, Pótári Norbert, Mikecz Pál, Galuska László, Jósai István: HIDROXILGYÖKFOGÓ VEGYÜLETEK HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA A [18F]FDG RADIOGYÓGYSZER STABILITÁSÁRA

11:30 – 11:50 Szavazás a Hevesy-szekció legjobb előadójára

11:50– 12:50 Ebédszünet

V.szekció Elnök: M. Nagy Noémi

12:50 – 13:10 Groska Judit, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit, Vajda Nóra: SR-89 ÉS SR-90 EGYÜTTES MEGHATÁROZÁSA TEJ MINTÁKBÓL

13:10 – 13:30 Kovács Krisztina, Solti Ádám, Fodor Ferenc, Sárvári Éva, Kuzmann Ernő, Vértés Attila: KLOOROPLASZTISZ VASFELVÉTELÉNEK VIZSGÁLATA ⁵⁷FE MÖSSBAUER-SPEKTROSZKÓPIA SEGÍTSÉGÉVEL

13:30– 13:50 Máté Borbála, Csordás Anita, Horváth Mária, Somlai János, Kovács Tibor: REMEDIÁLT URÁNBÁNYA KÖRNYÉKÉN TERMESZTETT DOHÁNYMINTÁK PO-210 KONCENTRÁCIÓJA

13:50 - 14:10 Szünet

<u>VI.szekció</u>	Elnök: Takács Erzsébet
14:10 – 14:30	<u>Zagyvai Péter</u> , Török Szabina, Osán János, Osváth Szabolcs, Balla, Márta: A MENTESSÉGI ÉS FELSZABADÍTÁSI SZINTEK ÚJ RENDSZERÉNEK RADIOKÉMIAI VONATKOZÁSAI
14:50 – 15:10	<u>Mesterházy Dávid</u> , Osvay Margit, Kovács András, Kelemen András: TERMOLUMINESZCENS DOZIMÉTEREK ÚJABB ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI
15:10 – 15:30	<u>Berkesi Kata</u> , Horváth Dávid, Varga Kálmán, Pintér Tamás: AZ IN-SITU RADIOIZOTÓPOS NYOMJELZÉSES ELEKTRÓDSÜLLYESZTÉSES MÓDSZER TOVÁBBFEJLESZTÉSE PORÓZUS FÉMELEKTRÓDOK VIZSGÁLATÁRA I. ANIONADSZORPCIÓ VIZSGÁLATA
15:30 – 15:50	Vértés Attila: MARIE CURIE ÉS A KÉMIA ÉVE
16:00 – 17:00	Hevesy-díj szavazatok összeszámolása, a bírálóbizottság ülése
16:00 – 17:00	Nők a tudományban kerekasztal (párhuzamos konferencia)
17:00 -tól	Kirándulás a Sümegi Várba Bankett és a Hevesy-díj eredményhirdetése

PÉNTEK

<u>VII.szekció</u>	Elnök: Környei József
08:30 – 08:50	Galuska László: A HAZAI NUKLEÁRIS MEDICINA HELYZETE ÉS PERSPEKTÍVÁI A RADIOKÉMIA TÜKRÉBEN
08:50 – 09:10	<u>Trencsényi György</u> , Lajtos Imre, P. Szabó Judit, Miklovicz Tünde, Balkay László, Emri Miklós, Kertai Pál, Mikecz Pál, Galuska László, Márián Teréz: TUMOROS KISÁLLAT MODELLEK IN VIVO VIZSGÁLATA MINIPET-II KAMERÁVAL
09:10 – 09:30	<u>Németh Enikő</u> , Miklovicz Tünde, P. Szabó Judit, Márián Teréz, Galuska László, Mikecz Pál: NAGY SPECIFIKUS AKTIVITÁSÚ ¹¹ C IZOTÓPPAL JELÖLT VERAPAMIL OPTIMALIZÁLT ELŐÁLLÍTÁSA
09:30 – 09:50	<u>Péliné Szabó Judit</u> , Trencsényi György, Nagy Tamás, Mikecz Pál, Németh Enikő, Lajtos Imre, Emri Miklós, Galuska László, Márián Teréz: A MULTIDROG REZISZTENCIA KIMUTATÁSA ¹¹ C-VERAPAMIL PET TRACERREL
09:50 – 10:10	Tömböly Csaba: NŐSTÉNY SZÚNYOG SZAGLÓRENDSZERÉNEK VIZSGÁLATA TRÍCIUMMAL JELZETT ILLÉKONY VEGYÜLETEK SEGÍTSÉGÉVEL
10:10 – 10:30	Szünet

VIII.szekció	Elnök: Galuska László
10:30 – 10:50	<u>Környei József</u> , Szemenyei Erzsébet, Horváth Viktória, Baranyai Lajos: RADIOKOLLOIDOK RENESZÁNSZA? – A "NEM PET" RADIOGYÓGYSZEREK FEJLESZTÉSÉNEK EGYIK IRÁNYVONALA
10:50 – 11:10	<u>Borsányi András</u> , Baranyai Lajos, Környei József: ASZEPTIKUS KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT VÉGREHAJTOTT NUKLEOFIL ÉS ELEKTROFIL RADIOJÓDOZÁSKOR SZERZETT ÚJ TECHNOLÓGIAI TAPASZTALATOK
11:10 – 11:30	<u>Baranyai Lajos</u> , Keresztes Szilvia, Környei József: SZŰK TARTOMÁNYBA ESŐ KRITIKUS PARAMÉTEREK KEZELÉSE AZ FE-59-FERRI-AMMÓNIUM-CITRÁT GYÁRTÁSÁBAN
11:30 – 11:50	<u>Andráskó Melinda</u> , Halmavánszky János, Baranyai Lajos, Környei József: ¹³¹ I GYÁRTÁSTECHNOLÓGIA FEJLESZTÉSÉNEK AKTUÁLIS VONATKOZÁSAI A CGMP SZEMSZÖGÉBŐL
11:50 – 12:10	<u>Árva Ferenc</u> , Tóth Gergely, Guba János, Korpás Gábor, Környei József: RADIOIZOTÓPOS TISZTASÁGVIZSGÁLATOK VALIDÁLÁSÁNAK JELENTŐSÉGE TERÁPIÁS FELHASZNÁLÁSÚ RADIONUKLIDOK ESETÉN
12:10 – 12:30	<u>Szemenyei Erzsébet</u> , Tóth Gergely, Környei József: NN'-ETILÉN-LL-DICISZTEIN (EC)-KIT HATÓANYAG-TARTALOM MEGHATÁROZÁSÁNAK VALIDÁLÁSA ÉS RADIOKÉMIAI TISZTASÁG VIZSGÁLATA
12:30 – 12:40	Az Őszi Radiokémiai Napok 2010 zárszava: Lévay Béla
12:40	Ebéd, hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

**2010. október 20.,
szerda**

A Paksi Atomerőmű 2. blokki pihentető medencéjének állapotvizsgálata leállított víztisztító mellett

Menyhárt Ádám

Paksi Atomerőmű Zrt., Vegyészeti Ellenőrzési Osztály, 7031 Paks, Pf. 71.

menyhart@npp.hu

A 2. blokki pihentető medence (PM) vízszintes felületein felhalmozódott hullott szennyeződés már 2007-ben meg lett jelölve, mint lehetséges aktivitás-forrás a 2-es blokki PM-ben. A 2007. évi üzemviteli program értékelése felvázolt egy lépésenként végrehajtandó, a lehetséges aktivitás források közül a tényleges forrás kiszűrésére szolgáló, szisztematikus programot. Ezen hosszú távú program 4. pontja volt a 2009 őszén végrehajtott PM felületi tisztítás, 5. pontjaként pedig a jelen előadás alapját képező – a tisztítás hatását ellenőrző – program végrehajtása volt meghatározva.

A kiterjedt PM vizsgálatok eredményeit feldolgozó, AEKI által elvégzett komplex értékelés 2008 nyarán szintén a PM vízszintes felületein felhalmozódott hullott szennyeződést jelölte meg, mint a PM aktivitás lehetséges forrását.

A program közvetlen célja a PM felületi tisztítási program hatásosságának értékelése. Az értékelés a jelen program során gyűjtött adatok, és a PM tisztítást megelőző időszakban elvégzett vegyészeti „bázis” mérési program során, hasonló körülmények között kapott adatok összevetése útján történt.

A program során a PM üzemi paramétereit stabil értéken tartottuk, leállított víztisztító mellett. A mintavétel helye a 20TG02B001 alfanumerikával jelölt normál mintavételi hely volt. A mintavétel gyakorisága a program kezdetétől (2010.03.08-tól) 2010.04.16-ig hetente 3 alkalom, 2010.04.19-től a program végéig (2010.05.31-ig) hetente 1 alkalom volt.

A program végrehajtása során vett mintákból a következő vizsgálatokat végeztük el:

- Bórsav-koncentráció mérése titrimetriával.
- Korrozíótermékek kémiai koncentrációjának meghatározása ICP-OES és ICP-MS módszerrel.
- Aktivitáskoncentráció meghatározása alfa-spektrometriai módszerrel.
- Urán kémiai koncentrációjának és az uránizotópok arányának meghatározása ICP-MS módszerrel.
- Izotóp-összetétel meghatározása gamma-spektrometriai módszerrel.

A mérési program eredményeit összefoglalva megállapítható, hogy a pihentető medence állapota stabil, még kikapcsolt víztisztító mellett is hosszú ideig tarthatók a Műszaki Üzemeltetési Szabályzat (MÜSZ) által előírt paraméterek, sem a korrozíós, sem a hasadási termékek, sem az alfa-sugárzók, sem az urán izotópjainak hirtelen, nagymértékű feldúsulásától, megnövekedésétől nem kell tartanunk. Bekapcsolt víztisztító mellett pedig minden paraméter stabil, állandó szinten tartható.

A PM tisztítás hatásosságát értékelve – összevetve a jelen program során gyűjtött adatokat a PM tisztítást megelőző időszakban elvégzett vegyészeti „bázis” mérési program eredményeivel – megállapítható, hogy a tisztítás kedvező hatással volt a PM körülményeire.

Besugárzási dózis-határértékek meghatározása gumitömítésekre

Takács Erzsébet¹, Wojnárovits László¹, Szőke Larisza², Tilky Péter³

¹ MTA Izotópkutató Intézet, 1525 Budapest, Pf.77.

² Paksi Atomerőmű Zrt,

³ T-CHEM Kft

A Paksi Atomerőműben alkalmazott gumitömítések sugárállóságát tanulmányoztuk egyrészt a szabvány által előírt módszerekkel, másrészt a gyakorlati igénybevételt szimuláló, nem szabványos vizsgálatokkal. A munka célja az volt, hogy megállapítsuk azt a dózist, amelynél a szabványban megadott fizikai, mechanikai jellemzők már kívül esnek a szabványban rögzített mutatók értékhatárain. Ugyanakkor, egy erre a célra kialakított szerszám segítségével ellenőriztük a tömítettség megmaradását, illetve a tömítőgyűrűk maradandó alakváltozását.

A besugárzást ⁶⁰Co gamma forrás segítségével végeztük, 10 kGy/óra dózisteljesítmény mellett, 2%-os bórsavas oldatban, ~50 °C-on.

A Shore A keménység, szakító szilárdság és szakadási nyúlás vizsgálatokat szabvány írja elő. A szabvány szerinti vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy a tömítőgyűrűk mechanikai tulajdonságai a szabványban előírt értékek felső határára kerülnek 3000 – 4000 kGy terhelés hatására. A tömítések összetett igénybevétele miatt azonban a szabványban meghatározott értékek változása a besugárzás hatására nem hozható egyértelmű összefüggésbe a tömítőgyűrű tömítő-képességével. A tömítések speciális igénybevétele abban jelentkezik, hogy azok nyomáskülönbségnek, húzó igénybevételnek gyakorlatilag nincsenek kitéve, fontos azonban, hogy gumirugalmasságuk megmaradjon.

A szabvány által előírt vizsgálatok mellett nyomon követtük a tömítések tömegének, vastagságának, alakjának változását, deformációját a besugárzás hatására. DSC vizsgálatokkal a hőstabilitás változását vizsgáltuk, pásztázó elektronmikroszkóppal pedig megfigyeltük, hogy töredezés, repedezés keletkezett-e a felületen.

A kiegészítő vizsgálatok alátámasztják azt a megállapításunkat, hogy a tömítőgyűrűk a legnagyobb alkalmazott 4000 – 4800 kGy dóziséig gumirugalmasságukat nem veszítették el, szerkezetükben, fizikai állapotukban nem következett be olyan mértékű változás, mely tömítő-képességüket jelentősen rontaná. Lényeges kiemelni azt a tényt, hogy a tömítőgyűrűkön a degradációnak semmi jelét nem tapasztaltuk. Töredezést, repedezést szemmel és SEM felvételeken sem észleltünk, ciklohexános extrakcióval kioldható degradációs termék sem keletkezett.

A valós igénybevétel szimulálására célszerszámot készítettünk. A valós igénybevételt legjobban közelítő modell vizsgálatok során tömítetlenség miatt bekövetkezett szivárgást nem észleltünk 4850 kGy elnyelt dózis után sem. Tehát még egészen nagy dózisoknál is megmarad a tömítőgyűrűk tömítő-képessége, és maradt elegendő rugalmasságuk a tömítéseknek ahhoz, hogy kis mozgás hatására bekövetkező elmozdulást kompenzálni képesek legyenek. Ugyanakkor a tömítőgyűrűk esetében is fellép a memória effektus néven ismert jelenség (tartós deformáció), ami sugárzás hatására bekövetkezett térhálósodás következménye.

Schunk János?

Oldott higany(II)-specieszek agyagásványon történő megkötődésének szokatlan pH-függése

M. Nagy Noémi és Kónya József

*Debreceni Egyetem, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék, Izotóplaboratórium
4032 Debrecen, Egyetem tér 1.*

Az előadásban oldott Hg(II) specieszek megkötődését mutatjuk be agyagásványon. Ennek különlegessége az, hogy a higany(II)-ionok hidrolízise során keletkező higany-hidroxid ($\text{Hg}(\text{OH})_2$) elég jól oldódik vízben, oldékonysága $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Így a higany(II) egyéb hidroxidoktól eltérően nagyobb pH-értékeken is oldott állapotban maradhat. Ez megmutatkozik az agyagásványokon (vagy egyéb szorbenseken) végbemenő szorpciós tulajdonságokban. Nem jelentkezik a más fémionokra szokásos “szorpciós” él, a pH-tól függően higany(II)-ionok kationcseréje ill. semleges $\text{Hg}(\text{OH})_2$ molekulák megkötődése játszódik le.

CHARISMA – egy új pályázati lehetőség európai kutatóintézetekhez, a kulturális örökség kutatói számára

Kasztovszky Zsolt

MTA Izotópkutató Intézet
1121 Budapest Konkoly Thege út 29-33.
E-mail: kzsolt@iki.kfki.hu

A CHARISMA (a.m. Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures: Synergy for a Multidisciplinary Approach to Conservation/Restoration) az Európai Unió 7. Keretprogramja (FP7) által támogatott együttműködési kezdeményezés (Integrated Infrastructure Initiative), melynek célja, hogy biztosítsa – nemzetközi együttműködés keretében – a kutatók, konzervátorok, restaurátorok hozzáférését a nagy európai kutatóközpontok által kínált műszeres vizsgálati lehetőségekhez (nagyberendezésekhez, ill. hordozható laboratóriumokhoz), továbbá kutatási adattárakhoz.

A FIXLAB keretében a kulturális örökség szakemberei franciaországi és magyarországi „nagyberendezésekhez” – részecskegyorsítókhoz, ill. kutatóreaktorhoz juthatnak el, hogy kutatásaikhoz hasznosítsák a nagyberendezések által nyújtott anyagvizsgálati lehetőségeket.

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet közösen az MTA Izotópkutató Intézettel és az MTA Részecske- és Magfizikai Kutatóintézettel vesz részt a projektben.

Különböző „neutronos” vizsgálati módszerek végezhetők, mint pld. prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) átlagos „bulk” elemösszetétel meghatározására; kisszögű neutronsórás (SANS), repülési idő neutrontdiffrakció (TOF-ND) fázis-, ásványszerkezet meghatározásra. Kiegészítő módszerként a KFKI-RMKI-ban kivezetett nyalábos milli-PIXE, ill. izotópos/röntgen-gerjesztésű XRF vizsgálatok végezhetők.

A CHARISMA projekt honlapja: <http://www.charismaproject.eu/>

A projekt az Európai Közösség „FP7-INFRASTRUCTURES-2008-1” program 228330 sz. szerződése keretében zajlik.

Térbeli elemeloszlás roncsolásmentes vizsgálata neutronokkal

Szentmiklósi László, Kis Zoltán, Révay Zsolt, Belgya Tamás, Kasztovszky Zsolt

MTA Izotópkutató Intézet, Nukleáris Kutatások Osztály, H-1525 Budapest Pf. 77

Az anyagba mélyen behatolni képes neutronok a neutronnyaláb gyengülése, ill. a sugárzásos neutronbefogás révén roncsolásmentes eljárások széles tárházát nyitják meg. Ide tartozik a prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) és a neutron radiográfia, -tomográfia (NR/NT). A két módszer sok tekintetben kiegészíti egymást, ezért kombinálásuk teljesebb információt szolgáltat heterogén tárgyak (kívülről láthatatlan részeinek) jellegzetességeiről.

A PGAA-val a besugárzott térfogat átlagos elemi összetételét kapjuk. A helyzet-érzékeny PGAA vizsgálatok során általában a tárgy hűrszerű térfogatelemét sugarazzuk be, így forgatás és eltolás segítségével akár térbeli elemtérkép is előállítható. Konfokális elrendezésben lehetőség van a minta még kisebb térfogatelemének vizsgálatára a keletkező prompt-gamma sugárzás helyzetérzékeny detektálásával (PGAI). A jelentősen megnövekedő mérési idő úgy csökkenthető, ha a NR/NT felvételek alapján csak a számunkra érdekes részeket vizsgáljuk alaposabban.

Az előadásban bemutatásra kerülnek a közelmúltban lezárult ANCIENT CHARM projektben elért PGAI/NT eredmények. Az NKTH Baross Gábor regionális pályázatának várható anyagi támogatásával lehetőségünk lesz – a megszerzett tapasztalatok alapján – egy állandó PGAI/NT berendezés, a NORMA telepítésére a Budapesti Kutatóreaktor mellett. Ennek főbb tulajdonságait foglalja össze az előadás második része.

Urán kimutatása aktív, hidegneutronos koincidenca-méréssel

Bagi János¹, Szentmiklósi László², Hlavathy Zoltán¹, Révay Zsolt², Serf Egyed¹

MTA Izotópkutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 77.

¹Sugárbiztonsági Osztály, ²Nukleáris Kutatások Osztálya,

Az aktív neutron-koincidenca számlálás ismeretlen összetételű anyagok hasadóanyag-tartalmának kimutatására szolgál. A mérés alapja a neutron-besugárzás hatására végbemenő hasadásokból keletkező neutronok detektálása. A besugárzáshoz eddig AmLi neutronforrást használtak. A neutronforrás helyett a Budapesti Kutatóreaktor kivezetett hidegneutron nyalábját használva a minta besugárzására a módszer érzékenysége több nagyságrenddel növelhető.

A munka célja tehát a neutron-koincidenca számlálás és a hidegneutronos besugárzás kombinálása, amely ismeretlen anyagok ^{235}U tartalmának kimutatására és meghatározására alkalmas nagy érzékenységgű roncsolásmentes módszer. Ez a technika a jövőben felhasználható lehet lefoglalt anyagok, valamint erőművi hulladékok (pl. folyadékok) vizsgálatára.

Összeállítottunk egy neutron-koincidenca mérőberendezést az IKI Budapesti Kutatóreaktornál létesített NIPS mérőhelyén, amellyel a módszer alkalmazhatóságát vizsgáltuk. Méréseinkkel igazoltuk, hogy a módszer alkalmas kis mennyiségű urán kimutatására és megállapítottuk, hogy a detektált kettős neutron-koincideneciák száma arányos az ^{235}U tartalommal, és első közelítésben független a minta kémiai formájától. Az általunk használt mérési elrendezésben az ^{235}U kimutathatósági határa 1000 s-os mérési idő mellett 1 μg -nak adódott, amely több nagyságrenddel alacsonyabb a neutronforrásokkal elérhető mennyiségeknél. Ez a határ a detektálási hatásfok növelésével tovább csökkenthető, akár 1-2 nagyságrenddel is.

**2010. október 21.,
csütörtök**

HEVESY GYÖRGY
tiszteletére alapított
„Hevesy György Ifjúsági
Nívódíj”
elnyerésére benyújtott
közlemények



A Hevesy György Előadói Nívódíj Alapító Okirata

A „Somos Alapítvány a védelmi és biztonsági oktatásért és kutatásért” (a továbbiakban: Somos Alapítvány) nevű közhasznú szervezet, együttműködésben az MTA Radiokémiai Bizottságával, (a továbbiakban: MTA RKB) és a Magyar Kémikusok Egyesületével (a továbbiakban: MKE), a 35-évnél fiatalabb kutatók kiemelkedő kutatási eredményeinek elismerésére **ösztöndíjat** alapított

„Hevesy György Ifjúsági Nívódíj”

elnevezéssel.

1. A Hevesy György Ifjúsági Nívódíj (a továbbiakban: Nívódíj) azoknak a 35-évnél fiatalabb kutatóknak adományozható, akik a radiokémia tudományok területén végzett kutatási témájuk kidolgozásában az utolsó két évben kimagasló eredményt értek el. Ez lehet cikk, PhD disszertáció, szakdolgozat. A Nívódíjat a munka 4-6 oldalas összefoglalója, valamint az MTA RKB és az MKE közös szervezésében évente zajló „Őszi Radiokémiai Napok” elnevezésű konferencián tartott előadás alapján a Szakértői Kuratórium ítéli oda.

2. A Nívódíj két kategóriában ítélhető oda:

I. kategória: Hevesy György Ifjúsági Nívódíj: 75.000,- Ft, azaz hetvenötezer forint,

II. kategória: Hevesy György Ifjúsági Nívódíj, Különdíj: 45.000,- Ft, azaz negyvenötezer forint,

A Különdíj azoknak a sikeres pályázóknak adományozható, akik második, vagy további helyezést értek el, amennyiben a különdíjjal járó pénzjutalom összege külső felajánlásból a Somos Alapítványhoz a konferencia megkezdése előtt, időben beérkezett, és amíg annak a fedezete tart.

3. Oklevél illeti meg a helyezést elért fiatal kutatót és témavezetőjét. Az okleveleket az MKE készítteti el, és azt a MTA RKB elnöke, az MKE képviselője és a Somos Alapítvány képviselője írja alá.

Az ösztöndíjat a nyertesek részére a Somos Alapítvány biztosítja és utalja át a díjazottaknak a Szakértői Kuratórium jegyzőkönyve, és a díjazottak által kitöltött személyi adatlap alapján.

A díjazott a díjat oktatási intézményekben folytatott tanulmányokra, kutatásra, vagy külföldi tanulmányútra köteles fordítani.

-
4. Az ösztöndíj odaítéléséről a Somos Alapítvány által felkért Szakértői Kuratórium dönt.
A Kuratórium elnöke: Solymosi József az MTA doktora
tagjai (egyben a közlemények bírálói):

Fehér István a fizikai tudományok kandidátusa,
Lévay Béla az MTA doktora
Vincze Árpád PhD

Tanácskozási jogú tagok: az MTA RKB Elnöke, az MTA RKB titkára (egyben a Szakértői Kuratórium titkára) és a Munkabizottságok elnökei, valamint a Somos Alapítvány kuratóriuma tudományos titkára.

Az elbírálás módja:

A pályaműveket három független opponens értékeli és pontozza, aminek alapján kialakul három helyezési sorrend. A helyszíni előadás alapján a szakmai zsűri és a közönség szavazata is egy-egy helyezési sorrendet állít fel. Az első díjat az nyeri, aki az öt helyezési sorrendszámot összeadva a legkisebb összpontszámot éri el.

5. A Szakértői Kuratórium ezen Pályázati felhívást a „Őszi Radiokémia Napok” konferencia felhívással együtt teszi közzé az MKE honlapján. A pályázati adatlapot és a már említett, 4-6 oldalas, angol absztraktot is tartalmazó, magyar nyelvű összefoglalót a konferencia honlapján lévő on-line jelentkezési rendszeren keresztül kell benyújtani.
6. A Nívódíj ünnepélyes átadására az MKE által szervezett Őszi Radiokémiai Napokon, ünnepélyes díjátadás keretében kerül sor. A Nívódíjat az MTA RKB elnöke, a Szakértői Kuratórium elnöke és a Somos Alapítvány képviselője adja át a Nívódíjban részesített személyeknek.

Budapest, 2010. június 9-n.

„Hevesy György Ifjúsági Nívódíj”
kuratóriuma

- * A pályaművek tartalma:
Pályamű (a sablon szerint)
Pályázati adatlap
Társ szerzői nyilatkozat

A Hevesy György Ifjúsági Nívódíjra pályázó fiatal kutatók az Őszi Radiokémiai Napok részvételi díjából 50% kedvezményben részesülnek.

Nehezen mérhető radionuklidok meghatározása atomerőműi hulladékokban

Osváth Szabolcs*¹, Vajda Nóra², Széles Éva³, Stefánka Zsolt³, Molnár Zsuzsa²

¹BME NTI, 1111 Budapest, Műegyetm rakpart 9.

²RadAnal Kft., 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33., XXI/125.

³MTA IKI, 1121 Budapest, Konkoly-Thege M. út 29-33., XXI/125.

Abstract

The majority of long-lived radionuclides produced in the nuclear fuel cycle can be regarded as “difficult-to-measure” nuclides, hence chemical separation is needed before the nuclear measurement of them. A combined radiochemical procedure that enables the simultaneous determination of ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm and ^{93}Zr or $^{93\text{m}}\text{Nb}$ as well as ^{94}Nb , in medium and low level liquid radioactive wastes has been developed in our laboratory. The main steps of the method are sample destruction, pre-concentration on niobium-pentoxide, iron(II)-hydroxide and calcium-oxalate, separation by anion exchange chromatography and extraction chromatography (using UTEVA and TRU), source preparation, measurement (X-ray, γ , α spectrometry and ICP-MS).

Keywords: nuclear waste, niobium, ion exchange, actinoides, zirconium-93, extraction chromatography, UTEVA

Kivonat

A nukleáris üzemanyagciklusban keletkező hosszú felezési idejű radionuklidok többsége „nehezen mérhető”, azaz meghatározásukat kémiai elválasztásnak kell megelőznie. Laboratóriumunkban kidolgoztunk egy összetett eljárást, melynek segítségével kis és közepes aktivitású folyékony radioaktív hulladékokból ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm továbbá ^{93}Zr vagy $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és ^{94}Nb párhuzamosan határozható meg. A módszer főbb lépései: a minta roncsolása, csapadékos előkoncentráció (nióbbium-oxid, vas(II)-oxid illetve kalcium-oxalát segítségével), elválasztás ioncsere-kromatográfiával illetve extrakciós (megoszlási) kromatográfiával (UTEVA és TRU oszlopon), forráskészítés, mérés (Röntgen-, γ -, α -spektrometria, ICP-MS).

Kulcsszavak: atomerőműi hulladék, nióbbium, ioncsere, aktinoidák, cirkónium-93, extrakciós (megoszlási) kromatográfia, UTEVA

BEVEZETŐ

A nukleáris üzemanyagciklusban keletkező radionuklidok jelentős része hosszú felezési idejű, ezért radioaktív hulladékok jellemzésekor fontos meghatározni aktivitáskoncentrációjukat. Ezen izotópok többsége „nehezen mérhető”, azaz alacsony aktivitáskoncentrációban van jelen (mint például az aktivációs termék ^{94}Nb), vagy nem bocsát ki könnyen mérhető γ -sugárzást: például az (üzemanyag vagy aktivációs termék) aktinoidák többnyire α -bomlók, a (hasadási termék) ^{90}Sr és a (hasadási és aktivációs termék) ^{93}Zr tiszta β -bomlók, az (aktivációs termék) $^{93\text{m}}\text{Nb}$ izomer átalakulással vagy elektronbefogással bomlik és csak Röntgen-sugárzást bocsát ki. Ezeknek a radionuklidoknak a mérését kémiai elválasztásnak kell megelőznie. A BME NTI-nél illetve a RadAnal Kft.-nél évek óta fejlesztünk (és részben akkreditáltattunk) egy módszert, melynek segítségével egyetlen atomerőműi folyékony hulladékmintából meghatározhatóak az említett izotópok [12,13,14,15].

A HASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

A kísérletekhez analitikai tisztaságú vegyszereket és nyomjelzőnek hiteles izotóppreparátumokat használtunk. A hordozómentes ^{95}Zr nyomjelzőt az NTI Oktatóreaktorában besugárzott uranil-acetátból UTEVÁ-n választottuk el (formázó, terhelő és mosó: 9 M HCl, Zr eluens: 4 M HCl).

Anioncserés kromatográfiához vízben áztatott BioRad AG 1x8-as (100-200 mesh) anioncserő gyantával 115 mm hosszúságig töltöttünk meg 3 mm belső átmérőjű műanyag csöveket.

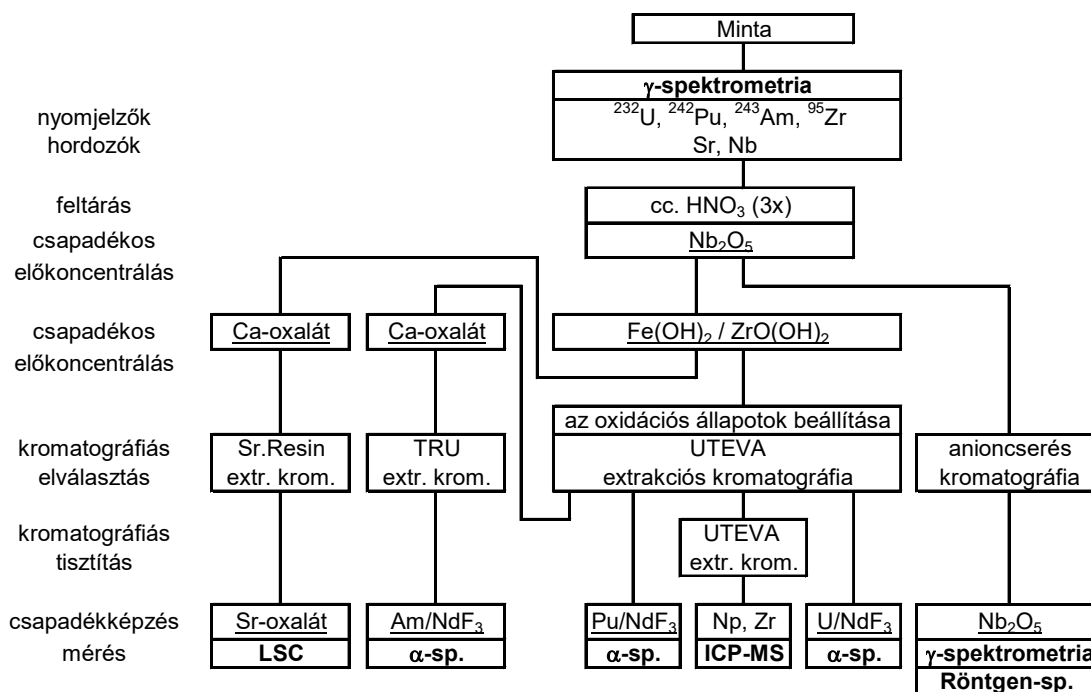
Extraktós kromatográfiához 7 mm belső átmérőjű műanyag oszlopokat használtunk, ezeket 35 mm hosszúságig töltöttünk meg vízben áztatott UTEVÁ-val (TrisKem gyártmányú dipentil-pentil-foszfónát alapú extrahálószer) illetve TRU-val (TrisKem gyártmányú N,N'-oktilfenil-diizobutil-karbamoil-metil-foszfin-oxid és tritbutil-foszfát alapú extrahálószer). Az Sr gyantával (hordozós bisz-t-butil-ciklohexano-18-korona-6 koronaéter) 100 mm hosszan töltöttünk meg 9 mm átmérőjű csöveket.

Az α -spektrometriás mérésekhez PIPS detektoros (abszolút hatásfok 20%, félértékszélesség 60 keV), a γ -spektrometriás mérésekhez HPGe detektoros (relatív hatásfok 20%, félértékszélesség 1,97 keV / 1333 keV), a Röntgen-spektrometriás mérésekhez Si(Li)-detektoros (félértékszélessége 209 eV / 6,4 keV) mérőrendszereket használtunk, az adatgyűjtést minden esetben számítógéphez kapcsolt sokcsatornás analízátorkártya végezte.

Az ICP-MS méréseket ELEMENT2 típusú készülékkel végeztük alacsony felbontású ($R=300$) üzemmódban (részletesen: Varga et al. [1]), 1 ng/ml-es ^{238}U -oldatra az érzékenység 1×10^6 cps volt.

A MINTÁK FELDOLGOZÁSA

Az eljárás folyamatábráját az 1. ábra mutatja.



1. ábra: A minták feldolgozásának folyamatábrája

Egy-egy atomerőműi folyékony hulladékminta 100 ml-es aliquotjának felvettük a γ -spektrumát, majd 0,1 Bq ^{232}U - ^{228}Th , 0,1 Bq ^{242}Pu , 0,2 Bq ^{243}Am - ^{239}Np , 100 Bq ^{95}Zr - ^{95}Nb nyomjelzőt, továbbá 10 mg Nb hordozót adtunk hozzá.

A mintát 3*20 ml cc. HNO₃-val bepároltuk, majd a bepárlási maradékot (annak bórsavtartalma teljes feloldódásáig adagolva a savat) 250-400 ml 1 M HCl hozzáadása után enyhén melegítve 1-2 órán át kevertettük. Ezután az oldatot 25 mm átmérőjű, 0,45 µm pórusméretű cellulóz-nitrát membránon szűrtük át, majd 3*20 ml 1 M HCl-val mostuk.

A csapadékot (Nb₂O₅) 2,5 ml cc. HF-ban feloldottuk és desztillált vízzel kétszeres térfogatúra hígítottuk, majd 5,5 cm-es hamumentes 41-es jelzésű Whatman szűrőpapíron megszürtük. A szűrletből a Nb-izotópok elválasztása 10 ml 6 M HF-val formázott anioncserélő oszlopon történt, melyet a terhelés után 15 ml cc. HF-val mostuk. A 15 ml 2 M HBr / 0,5 M HF eleggyel eluált Nb-frakciót 2*5 ml cc. HNO₃-val üvegedényben bepároltuk, majd a bepárlási maradékot 20 ml 1 M HCl-ben diszpergáltuk. A csapadékos oldatot cellulóz-nitrát membránon leszűrtük, a csapadékot 10 ml 1 M HCl-val mostuk, infralámpa alatt megszáritottuk, végül felvettük a Röntgen- és a γ-spektrumát. (A Nb hordozó hozzáadását és teljes Nb-elválasztási részt ki kell hagyni, ha ugyanabból a mintából ⁹³Zr-ot akarunk meghatározni. Részletek a IV. szakaszban.)

A Nb₂O₅ szűrletéből az aktinoidákat és a Zr-ot Fe(OH)₂/ZrO(OH)₂ csapadékon előkoncentráltuk: 0,5 g Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ és 1 ml cc. N₂H₂ (mely az Fe³⁺ ionokat Fe²⁺-ná redukálja) hozzáadása után a pH-t melegítés közben cc. NH₃ adagolásával 9-10-esre állítottuk be, majd a kihűlt mintát 0,45 µm-es cellulóz-nitrát membránszűrőn leszűrtük.

A csapadékot HNO₃/HCl/HF savkeverékkel feloldottuk, 3*10 ml cc. HNO₃-val bepároltuk, majd 10-20 ml 1 M HNO₃-ban oldottuk fel. A mintához oxidálószerként 0,45 g (NH₄)₂S₂O₈-ot, katalizátorként 5 mg AgNO₃-ot, indikátorként 100 µl 0,01 M KMnO₄-oldatot, a fluoridnyomok komplexálására pedig 0,1 g H₃BO₃-at adtunk, és a mintát fél órán át melegítettük. Ezt követően a mintát lehűtöttük, az oldat térfogatával azonos térfogatú cc. HNO₃-at, és 5 g Fe(NO₃)₃*9H₂O kisózószert adtunk hozzá, végül szükség esetén Whatman szűrőpapíron leszűrtük.

Az aktinoidákat és a cirkóniumot a következőképpen választottuk el az UTEVA oszlopon:

- formázó: 10 ml 8 M HNO₃ / 0,22 g (NH₄)₂S₂O₈
- terhelő: 8 M HNO₃ / Fe / (NH₄)₂S₂O₈
- mosó: 5 ml 8 M HNO₃ / 0,5 g Fe(NO₃)₃*9H₂O / 0,1 g (NH₄)₂S₂O₈
- mosó: 2 ml 9 M HCl
- Pu eluens: 10 ml 9 M HCl / 0,1 M NH₄I
- Np/Zr eluens: 10 ml 4 M HCl
- U eluens: 15 ml 0,1 M HCl

A Pu- illetve U-frakciót 3*3 ml cc. HNO₃-val bepároltuk, 20 ml 1 M HNO₃-ban feloldottuk, majd 100 mg Mohr-só segítségével az aktinoidákat +3-as vagy +4-es oxidációs állapotúvá redukáltuk. Ezt követően lantanoida-trifluoridos együttleválasztással α-forrást készítettünk: 50 µg Nd³⁺-ot tartalmazó oldat és 5 ml cc. HF hozzáadásával mikrocspadékokat választottunk le, melyet fél óra várakozás után 0,2 µm-es pórusátmérőjű, pár csepp alkohollal megnedvesített teflonmembránra szűrtünk. Ezt IR-lámpa alatt megszáritottuk és α-spektrométerrel elemeztük.

A Np/Zr-frakciót 15 ml cc. HCl hozzáadása után egy második UTEVA oszlopon a következőképpen tisztítottuk meg:

- formázó: 10 ml 9 M HCl
- terhelő: 25 ml 9 M HCl
- mosó: 5 ml 9 M HCl
- Np/Zr eluens: 10 ml 4 M HCl

Ezt a Np/Zr-frakciót γ-spektrométerrel, majd ICP-MS-sel elemeztük.

Az Am-ot és a Cm-ot a terhelő- és mosóoldatok egyesített effluenséből választottuk el, melyet 200 ml-re hígítottunk. Melegítés közben 0,5 g CaCl₂-t és 5-10 g oxálsavat adtunk hozzá, majd cc. NH₃ hozzáadásával a pH-t 6-7-re állítottuk. A csapadékos oldatot 0,45 µm-es cellulóz-nitrát membránszűrőn leszűrtük, a csapadékot 3*10 ml cc. HNO₃-val szárazra pároltuk, a bepárlási maradékot 15 ml 1 M HNO₃-

ban feloldottuk. Az Fe^{3+} -ionokat 200 mg aszkorbinsavval Fe^{2+} -vé redukáltuk, majd az Am-ot és a Cm-ot TRU oszlopon, a következőképpen választottuk el:

- formázó: 10 ml 1 M HNO_3
- terhelő: 15 ml 1 M HNO_3
- mosó: 10 ml 1 M HNO_3
- mosó: 1 ml 9 M HCl
- Am-Cm eluens: 15 ml 4 M HCl

Az Am-Cm-frakcióból a Pu- és U-frakcióhoz hasonlóan, de redukálószer alkalmazása nélkül NdF_3 -os α -forrást készítettünk, melyet α -spektrométerrel elemeztünk.

TAPASZTALATOK, DISZKUSSZIÓ

A módszer a következő lépésekből áll: nyomjelzők illetve hordozók hozzáadása, a minta roncsolása, csapadékos előkoncentráció, kromatográfiás elválasztás (esetenként ismételve), forráskészítés, mérés.

A. Nyomjelzők, feltárás

Nyomjelzőnek olyan izotópokat használunk, melyek nincsenek jelen a mintában, de kémiai viselkedésük megegyezik a mérendő izotópokéval; így alkalmasak az egyes elemek (elemcsoportok) visszanyerésének meghatározására. Hordozót részben ugyanezen célból, részben a feldolgozás során bekövetkező veszteségek csökkentése érdekében adunk a mintához.

Mivel az atomerőműi folyékony hulladékok összetétele igen változatos, szerves anyagokat, pl. dekontaminálószerket is tartalmaznak (melyek komplexképzők lehetnek), az elválasztási lépéseket mindenképpen meg kell előznie a minta roncsolásának, amit laboratóriumunkban ásványi savakkal, jellemzően cc. HNO_3 -val illetve cc. HCl -val szoktuk végezni.

B. A Nb előkoncentrációja és elválasztása

F^- -ionok nélkül a Nb (a minták legtöbb komponensétől eltérően) nem oldódik ásványi savakban, így előkoncentrálására egyszerű lehetőségként kínálkozott a $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ -ionok oxidáló savas elbontása és oldhatatlan Nb_2O_5 csapadék képzése. [2] Modellkísérletekkel bizonyítottuk, hogy a módszer működik, de elengedhetetlen hozzá Nb hordozó alkalmazása (így átlagban 65%-os visszanyerést sikerült elérnünk). A mintákban előforduló γ -sugárzó radionuklidok segítségével meghatároztuk néhány elem dekontaminációs faktorát is: ezek Cs esetében 60 és 400 közé, Co esetében 200 és 2000 közé, Zr esetében 3 és 30 közé, Sb esetében pedig 10 és 60 közé estek.

Az anioncserés elválasztás Hegedűs [3] módszerének továbbfejlesztése. A legtöbb fémion (pl. Cs^+ , Co^{2+}) nem kötődik az oszlopon, a Zr cc. HF -val eluálható, viszont a ^{125}Sb az oszlopon marad, ha a Nb-ot HBr/HF savkeverékkel eluáljuk, és így nem zavarja a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ Röntgen-spektrometriás mérését. Tapasztalataink szerint teflonedényen és teflon keverőpálcán a Nb_2O_5 adszorbeálódik, ezért a forráskészítéshez üvegedényt használtunk, így ennek a lépésnek az átlagos visszanyerése 64%-ról 78%-ra növekedett.

C. Az aktinoidák és a Zr előkoncentrációja

Aktinoidák előkoncentrálására a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ csapadékot 7-8-as pH-n szoktuk leválasztani [12], de tapasztalataink szerint a $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ együtleválása így nem történik meg. Ezért a pH-t 9-10-esre állítottuk be, ekkor a Zr már 70%-nál nagyobb mértékben kötődött meg a csapadékon, még Zr hordozó nélkül is. Ebben az elválasztási lépésben a Cs és a Co dekontaminációs faktora magas (5000 illetve 500 körülnek adódott), a Nb-nak viszont a 80%-a megkötődik a csapadékon. A csapadék feloldásához használatos savkeveréknek HF -at is kell tartalmaznia, különben a Zr jelentős része a membránon marad.

Megjegyzendő, hogy a $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{ZrO}(\text{OH})_2$ csapadék szűrletéből a ^{89}Sr és a ^{90}Sr kalcium-oxalátos előkoncentrállással, Sr gyantás oszlopon történő elválasztással és LSC méréssel meghatározhatóak [13].

D. Az aktinoidák és a Zr elválasztása

Az UTEVA extrahálószer a +4-es és +6-os oxidációs állapotú aktinoidákat töményebb savakból megköti, a +3-as és +5-ös oxidációs állapotú ionokat azonban nem [4]; ezért UTEVA használata esetén kulcskérdés az oxidációs állapotok beállítása [5]. (Oxidációsállapot-beállítás nélküli kísérleteinkben az U átlagos visszanyerése 54%, a Pu-é pedig 69% volt, azonban a Np visszanyerése így alacsony.)

Laboratóriumunkban több redoxireagenssel végeztünk kísérleteket. NaNO_2 használatával U esetében 65%-os, Np esetében 85%-os, Pu esetében pedig 52%-os átlagos visszanyerést értünk el; a reagens fő hátránya a reakció lassúsága (egy éjszakás várakozásra van szükség). KBrO_3 alkalmazása rendre 82%-os, 69%-os illetve 50%-os átlagos visszanyerést eredményezett, azonban magas Mn-tartalmú minták esetében MnO_2 kiválását tapasztaltuk. A két módszer teljesítőképessége hasonló. Az U visszanyerések eltérése véleményem szerint avval magyarázható, hogy míg a redoxi-amfoter NaNO_2 használatakor alacsonyabb oxidációs állapotú U-spécieszek is előfordulhatnak, addig az erős oxidálószer KBrO_3 jelenlétében egyértelműen U^{VI} -ról beszélhetünk. A Np visszanyerései arra engednek következtetni, hogy a KBrO_3 nem elég erős oxidálószer ahhoz, hogy az összes Np^{V} -öt Np^{VI} -tá oxidálja; és véleményem szerint hasonló a helyzet a még nehezebben oxidálható és még alacsonyabb kitermelést produkáló Pu-mal is.

A nagyon erős oxidálószer $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ról az irodalom [6] alapján feltételeztük, hogy az U mellett a Np-ot és a Pu-ot is (sőt, esetleg még az Am-ot is) képes egyértelműen +6-ossá oxidálni. Kísérleteinkben az oldat redoxipotenciálját 100 μl 0,01 M KMnO_4 -oldattal indikáltuk. Megállapítottuk, hogy a Np oxidálásához híg savban, melegítés közben fél óra kontaktidő elegendő, illetve, hogy ugyanígy a Pu is oxidálható, de ehhez már a Ward and Welch [7] javasolta AgNO_3 katalizátorra van szükség, továbbá, hogy a fenti módon az Am is oxidálható ugyan, de gyorsan és nagyon könnyen (például az oszloptöltet redukáló hatására) visszaredukálódik.

Mivel az Am oxidált állapotban tartása nem sikerült, az Am elválasztása UTEVÁ-n nem oldható meg. Ezért az Am (és a hozzá hasonlóan viselkedő Cm) elválasztását TRU oszlopon végeztük [8]. Az α -forrásokat Sill [9] módszere szerint készítettük.

8 M HNO_3 -as közegből a Zr^{4+} is megkötődik UTEVÁ-n, de csak akkor, ha F^- -ionok nyomokban sincsenek jelen [10]. Ezért a F^- -ionokat H_3BO_3 segítségével BF_4^- -ionná konvertáltuk.

E. Az ICP-MS mérés

Az ICP-MS mérés igen érzékeny a minta szennyezéseire, a ^{237}Np mérését a ^{238}U , a ^{93}Zr mérését a 93 m/z -jű izotópok (pl. ^{93}Mo , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{93}Nb) illetve molekulaionok (pl. ArOCl^+) zavarják. Ezért a Np/Zr frakciót egy második UTEVA oszlopon egy tisztító lépésnek vetettük alá. 9 M HCl -as közegből a Np és a Zr egyaránt jól kötődik UTEVÁ-n, de hasonló elúciós tulajdonságaik miatt egymástól való elválasztásuk így nem oldható meg (erre valószínűleg nincs is szükség). A Mo dekontaminációs faktorát 1 mg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -tal jelzett valódi mintákon végzett kísérleteinkben 3000-4000 körülinek találtuk. A Nb dekontaminációs faktora kisebbnek (100-3000) bizonyult, és arra sincs mód, hogy a Np/Zr-frakció Nb-szennyezését korrekcióba vegyük, mert a Nb-nak a ^{93}Nb az egyetlen stabil izotópja. Ebből következik, hogy a ^{93}Zr nem határozható meg ugyanabból a mintából, mint a $^{93\text{m}}\text{Nb}$ és a ^{94}Nb (hiszen ez utóbbiak Nb_2O_5 -on történő előkoncentráálásához feltétlenül szükség van stabil Nb-hordozóra [2, 14]).

EREDMÉNYEK ÉS ÖSSZEFOGLALÁS

Valódi minták (mintegy 15 atomerőműi bepárlási maradék) elemzése során az alábbi visszanyeréseket értük el: Nb: 30-89%, U: 65-83%, Np: 75-99%, Pu: 36-92%, Am (Cm): 55-89%, Zr: 65-99%. Az 1. táblázatban összefoglaltuk 3 jellemző minta elemzésének eredményeit.

Az U, Pu, Am, Cm és Sr meghatározásának módszerét referenciaanyagok segítségével validáltuk. Referenciaanyag hiányában a Np-, Nb- és Zr-eredmények nincsenek validálva. Az eredmények helyességét alátámasztja ugyanakkor, hogy a mért $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$ aktivitásarányok ($2,3 \times 10^{-4}$; $8,6 \times 10^{-4}$; $3,2 \times 10^{-3}$) jól egyeznek az elméletileg várt értékekkel ($1,5 \times 10^{-4}$ - $3,3 \times 10^{-4}$), melyeket 3,6%-os dúsítású, 10-30 GWd/tU kiégésű VVER-440 üzemanyagra, 4-7 g/kg H_3BO_3 -koncentráció mellett számoltunk Möller and Burmeister [11] eredményeit felhasználva.

HIVATKOZÁSOK

- [1] Z. Varga, G. Surányi, N. Vajda and Z. Stefánka, *Radiochim. Acta*, 95 (2007) 81
- [2] A. G. Espartero, J. A. Suárez and M. Rodríguez, *Appl. Radiat. Isot.* 49 (1998) 1277-1282
- [3] F. Hegedus (1985): Fast Neutron Dosimetry by Means of the Scraping Sampling Method. In: J. P. Genthon and H. Röttger (eds.): *Proc. Reactor Dosimetry*, Geesthacht, Germany, 381-390
- [4] Horwitz, E., P., Dietz, M., L., Diamond, H., Essling, A., M., Graczyk, D., *Anal. Chim. Acta*, 266 (1992) 25-37
- [5] Perna, L., Betti, M., Moreno, J. M. B., Fuoco, R., *J. Anal. At. Spectrom.* 16 (2001) 26-31
- [6] R. A. Penneman, T. K. Keenan, *The Radiochemistry of Americium and Curium*, Technical Information Center, US Atomic Energy Commission (1960)
- [7] M. Ward, G. A. Welch, *J. Chem. Soc.*, (1954) 4038
- [8] J. Moreno, N. Vajda, P. R. Danesi, J. J. LaRosa, E. Zeiller, M. Sinojmeri, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 226/1-2 (1997) 279-284
- [9] C. W. Sill, *Nucl. Chem. Waste Management*, 7 (1987) 201
- [10] Maxwell, S. L., Jones, V. D.: Rapid Separation Methods to Characterize Actinides and Metallic Impurities in Plutonium Scrap Materials at SRS. In: 39th annual meeting – institute of nuclear materials management, Naples, FL, (1998)
- [11] Möller, W., Burmester, M.: Calculation of passive neutron emission for spent WVER-440 fuel. Report SAAS-347, Staatliches Amt für Atomsicherheit und Strahlenschutz (1987)

SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

- [12] N. Vajda, Zs. Molnár, É. Kabai and Sz. Osváth: Simultaneous determination of long-lived radionuclides in environmental samples, In: Peter Warwick (ed.): *Environmental Radiochemical Analysis II*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003; pp. 185-196.
 - [13] N. Vajda, Zs. Molnár, Sz. Osváth: Extraction Chromatography and Liquid Scintillation Counting for the Analyses of Long-Lived Radionuclides, In: Stanislaw Chalupnik, Franz Schönhofer, John Noakes (eds.): *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*; Radiocarbon, University of Arizona, pp. 251-258.
 - [14] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Molnár, *Appl. Radiat. Isot.*, 66 (2008) 24-27
 - [15] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Molnár, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 281, 3 (2009) 461-465
-

	H10-3	H10-4	H10-6
¹³⁴ Cs	(1,771±0,020)x10 ⁴	(4,362±0,038)x10 ⁴	(7,000±0,059)x10 ⁴
¹³⁷ Cs	(1,349±0,014)x10 ⁵	(3,266±0,035)x10 ⁵	(5,714±0,059)x10 ⁵
⁶⁰ Co	(2,387±0,027)x10 ⁴	(3,391±0,035)x10 ⁴	(1,314±0,009)x10 ⁵
⁹⁰ Sr	(3,60±0,28)x10 ⁴	(4,94±0,33)x10 ³	(5,30±0,38)x10 ³
^{93m} Nb	-	-	(4,8±2,4)x10 ¹
⁹⁴ Nb	-	-	≤4,09x10 ¹
⁹³ Zr	0,2	0,8	-
²³⁴ U	1,272±0,041	4,33±0,34	3,39±0,23
²³⁵ U	(2,60±0,19)x10 ⁻¹	(8,9±1,6)x10 ⁻¹	(6,7±1,1)x10 ⁻¹
²³⁸ U	(3,80±0,23)x10 ⁻¹	(9,7±1,6)x10 ⁻¹	(9,6±1,3)x10 ⁻¹
²³⁷ Np	(1,14±0,33)x10 ⁻²	(2,7±0,8)x10 ⁻²	(2,6±0,8)x10 ⁻²
²³⁸ Pu	(6,563±0,046)x10 ¹	(3,41±0,08)x10 ¹	(1,017±0,058)x10 ¹
^{239,240} Pu	(5,068±0,040)x10 ¹	(3,10±0,08)x10 ¹	8,27±0,52
²⁴¹ Am	(4,265±0,039)x10 ¹	(2,30±0,16)x10 ¹	(6,92±0,12)x10 ¹
²⁴² Cm	(1,15±0,20)x10 ⁻¹	(4,5±2,4)x10 ⁻¹	(3,5±0,9)x10 ⁻¹
²⁴⁴ Cm	(1,181±0,020)x10 ¹	6,1±0,8	(2,36±0,07)x10 ¹

1. táblázat: Néhány radionuklid aktivitáskoncentrációja (Bq/l) 3 atomerőműi bepárlási maradékban

Kémiai dekontaminációs bázistechnológia permangánsavas előoxidációs lépésének hatásvizsgálata különböző acélfelületeken

Horváthné Deák Emese*¹, Nagyné Szabó Andrea^{1,2}, Baja Bernadett¹, Varga Kálmán¹, Németh Zoltán¹, Schunk János³, Patek Gábor³

¹Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, 8201 Veszprém, Pf. 158.

²Széchenyi István Egyetem, Fizika és Kémia Tanszék, 9026 Győr, Egyetem tér 1.

³Paksi Atomerőmű Zrt., 7031 Paks, Pf. 71.

Abstract

The version of the AP-CITROX technology (AP: alkaline permanganate; CITROX: citric and oxalic acid) applied for chemical decontamination of large stainless steel surfaces at the Paks NPP (Nuclear Power Plant) was not adequately developed considering its chemical, analytic and corrosion effects. To replace the AP-CITROX procedure, a novel efficient „soft” chemical decontamination technology has been developed at the Institute of Radiochemistry and Radioecology of the University of Pannonia.

The present work gives a brief overview on the corrosion and dissolution processes of austenitic stainless steel and carbon steel specimens that occur in the oxidative pretreatment step (mixture of $1,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HMnO}_4 + 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, $\text{pH} = \text{kb. } 0,8-1,0$) of the novel base-technology.

The oxidative pretreatment of steel specimens was performed under laboratory conditions in an electrochemical cell, and the open circuit (corrosion) potential of treated surfaces was studied by a VoltaLab 40 (RADIOMETER) type electrochemical measuring system controlled by PC. In addition, the redox-potential in the decontamination solution was measured on-line by Consort C861 type electrochemistry meter. In the course of the chemical procedure the concentration of the main alloying components (stainless steel: Fe, Cr, Ni, carbon steel: Fe) dissolved from the surface oxide layer into the decontamination solutions was determined by ICP-OES method. Based upon the ICP-OES results the average thickness of the oxide layer removed from the surface into the solutions and the average corrosion rates were calculated. The morphology and chemical composition of the oxide layer formed on the surfaces of steel specimens were studied by scanning electron microscopy (SEM), equipped with an energy dispersive X-ray microanalyzer (EDX).

The results of our laboratory experiments have revealed that the acidic dissolution of austenitic stainless steel surfaces by nitric acid was negligible (on room temperature), while that of the carbon steel surface was significant and intensive. After the addition of permanganic acid, a slight removal of the protective oxide layer of the austenitic stainless steel surface was observed, however, the reaction was blocked by MnO_2 formed by synproportion. On the other hand, the rate of dissolution was not increased on carbon steel surface by applying the permanganic acid, and the formation of MnO_2 was marginal.

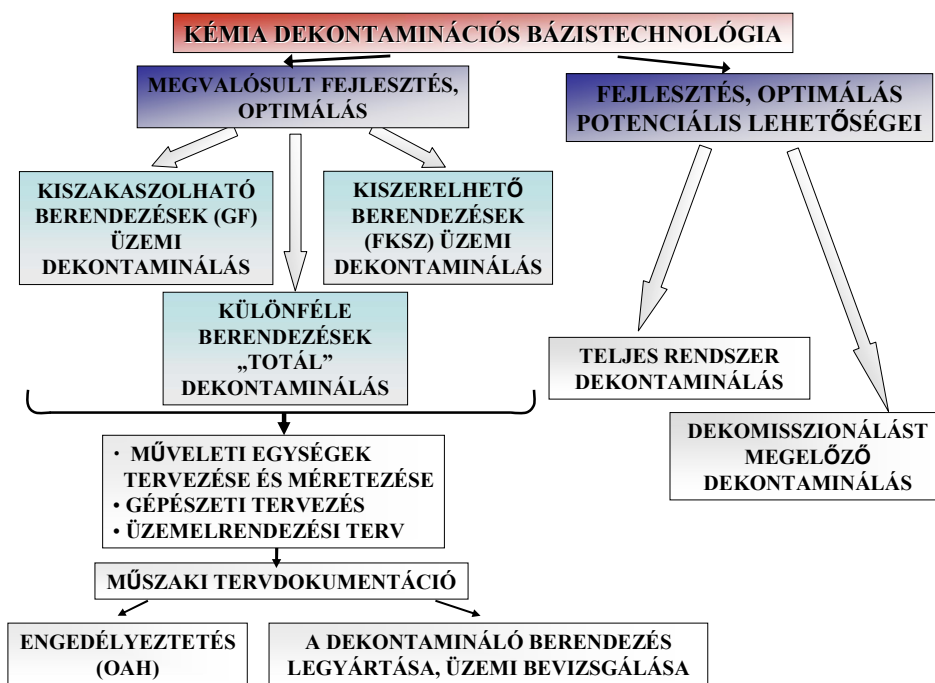
Bevezetés

A paksi atomerőműben alkalmazott AP-CITROX (angol rövidítés: alkaline-permanganate + citric acid and oxalic acid) eljárás analitikai kémiai, vegyipari műveleti és korróziós szempontból nem megfelelően kidolgozott. Ennek tükrében új kémiai dekontaminációs technológia műszaki dokumentációjának megalkotását célzó kutatási-fejlesztési munka indult. A 2005-2007 időszakban tematikusan végzett oldat és felületkémiai, valamint korróziós kutatások eredményeként hatékony, kevesebb radioaktív hulladékot termelő és kisebb sugárterhelést eredményező ún. kémiai dekontaminációs bázistechnológia (1. táblázat) került kifejlesztésre az ausztenites korrózióálló acélfelületek kezelésére.

Az elmúlt két év eredményei igazolták, hogy az eljárás a technológiai paraméterek (hőmérséklet, oldatkoncentráció, áramlási sebesség, kontaktidő stb.) optimalálása révén alkalmassá tehető – a gőzfejlesztőkön kívül - más kiszakaszolható vagy kiszerezhető berendezések mentesítésére, sőt továbbfejleszhető az ausztenites korrózióálló acélok mellett más szerkezeti anyagok (pl. szénacél, alumínium ötvözet) totál dekontaminálására, vagy akár az erőmű jövőbeni leszerelését (dekomisszionálását) megelőző dekontaminálási feladatokra. Az 1. ábra áttekintést nyújt a megvalósult fejlesztésekről és bázistechnológia potenciális továbbfejlesztési lehetőségeiről [1].

1. táblázat: Az optimalt kémiai dekontaminációs bázistechnológia műveletei

Művelet	Oldat összetétel
1. művelet: Előoxidáció	$\text{HMnO}_4 + \text{HNO}_3$
2. művelet: Oxidoldás	$(\text{COOH})_2$
3. művelet: Bórsavas mosás (passziválás)	H_3BO_3



1. ábra: A megvalósult fejlesztések és a kémiai dekontaminációs bázistechnológia továbbfejlesztésének lehetőségei [1]

A permangánsavas előoxidáció ismertetése

A paksi atomerőmű reaktorblokkjainak reduktív vízüzeme során a gőzfejlesztők ausztenites korrózióálló acél hőátadó csöveinek belső felületén Fe-oxidok (elsősorban Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , illetve krómmal és nikkellel különböző mértékben szubsztituált spinell-szerkezetű oxidok) képződnek. A helyenként jelentős Cr(III)-feldúsulás kémiai ellenálló (passzív) felületi oxidréteget eredményez, ezért előoxidációs lépés alkalmazása a technológia során elengedhetetlen. Az előoxidáció elsődleges célja, hogy a permanganát-ion a felületi oxidréteg oldhatatlan, nagy Cr- és Ni-tartalmú komponenseinek Cr(III)-tartalmát vízoldható Cr(VI)-tá oxidálja. Erre a célra permangánsavas eljárást dolgoztunk ki. Az előoxidációs folyamat hatékonyságát az oldat pH-jának csökkentése növeli. Ezt, a korrózióálló acél felületek kezelésére gyakran használt salétromsav hozzáadásával értük el.

A vízhűtésű atomreaktorok normál üzemmenete esetén a szerkezeti anyag felületeket borító védő-oxidrétegbe beépült korróziótermék nuklidok (elsősorban a ^{60}Co , ^{58}Co és $^{110\text{m}}\text{Ag}$) eltávolíthatósága szabja meg a dekontaminálási technológia hatékonyságát [1-4]. A ^{60}Co nuklid aktivitása döntően meghatározza az összkaktivitás kb. 85-90 %-át. Korábbi vizsgálataink során megállapítottuk, hogy az előoxidációs lépés során a ^{60}Co jelentős része eltávolításra kerül. Feltételezhetően azért az előoxidáció a leghatékonyabb, mert ^{60}Co izotóp aktivitásának döntő hányada a felületközeleli tartományban akkumulálódik a felületi oxidrétegben [5].

A szakirodalmi adatok [4, 6-8] azt mutatják, hogy a permanganátok használata során a fémfelületek oldódása nagy valószínűséggel mangán-dioxid keletkezésével jár együtt, mely a felületeken lerakódva gátolhatja a további folyamatok lejátékozódását.

Mindezek tükrében, jelen közleményünkben a kidolgozott bázistechnológia permangánsavas előoxidációs műveleti lépésének hatásvizsgálatát, ezen belül a Mn (VII)-Mn(IV)-Mn(II) és Fe (II) speciesek felületoldási mechanizmusban játszott szerepének tisztázását tűztük ki célul ausztenites korrózióálló acél és szénacél mintákon. Vizsgálatainkat elektrokémiai mérőcellában végeztük radio-, elektro-, oldat- és felületkémiail módszereket alkalmazva.

Kísérleti rész

A permangánsavas előoxidációs kezelés felületoldási mechanizmusát elektrokémiai mérőcellában tanulmányoztuk szénacél, valamint inaktív és aktív ausztenites acél mintákon (típusa: 08H18N10T (GOSZT 5682-72)). Első lépésként az acélfelületek $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú salétromsavban történő oldását vizsgáltuk, majd a 30. percben $1,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú permanganát ($\text{pH}=0,8-1,0$) adagolását követően a folyamatot 90 percen keresztül tanulmányoztuk. Az alkalmazott térfogat/felület arány $14 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ volt.

A kezelt acélfelületek nyitottköri (korróziós) potenciáljának vizsgálata elektrokémiai cellában VoltaLab 40 (Radiometer) típusú számítógép vezérlésű elektrokémiai mérőrendszerrel történt. A mérőcella munkaelektrodja (vizsgált acélminták) a cella közepében került elhelyezésre. A munkaelektrod elektrolittal érintkező felülete 10 cm^2 volt. A cella referencia-elektrodjaként telített kalomelektrod (SCE) szolgált. A méréseket inertgáz (99,999 v/v % Ar) atmoszférában, szobahőmérsékleten végeztük.

A folyamat során 10 percenként 5 cm^3 mintát vettünk, melyet az eredeti oldattal mindvégig pótolunk. Az oldatmintákat ICP-OES módszerrel analizáltuk, majd kiszámítottuk a teljes anyagtranszporttal arányos d és v_k értékeket. Az acél minták felületi morfológiájának és kémiai összetételének változását SEM-EDX vizsgálatokkal követtük nyomon.

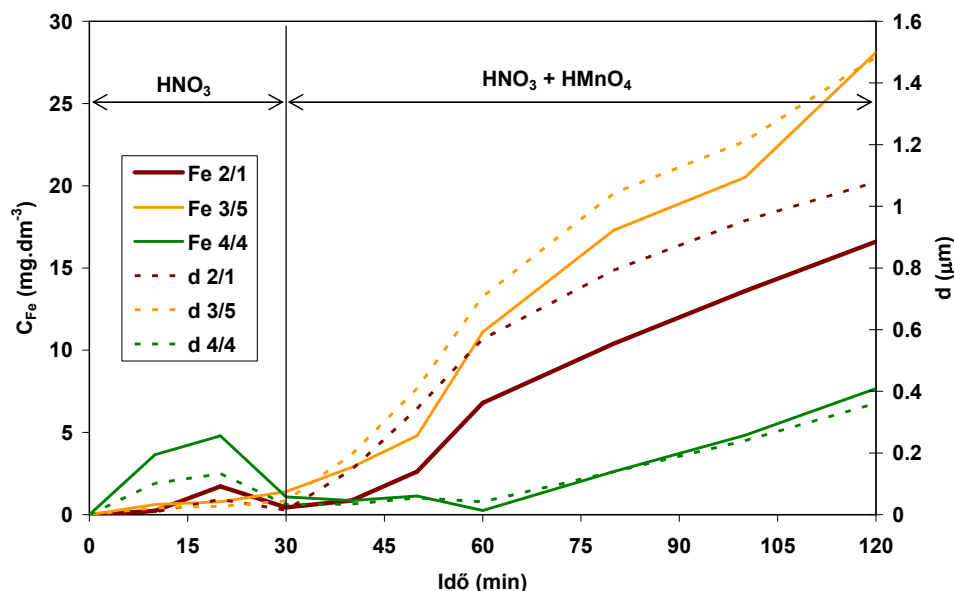
A vizsgálatok során az on-line redox-potenciál mérését Consort C861 típusú mérőműszerrel végeztük, melyhez Ag/AgCl(sat) referencia elektródot használtunk.

Fontosabb kísérleti eredmények és értékelésük

A 2. ábrán az elektrokémiai mérőcellában végrehajtott vizsgálat során mért eltávolított rétegvastagság és vas korróziótermék koncentráció alakulása látható az idő függvényében üzemi ausztenites acél minták esetében.

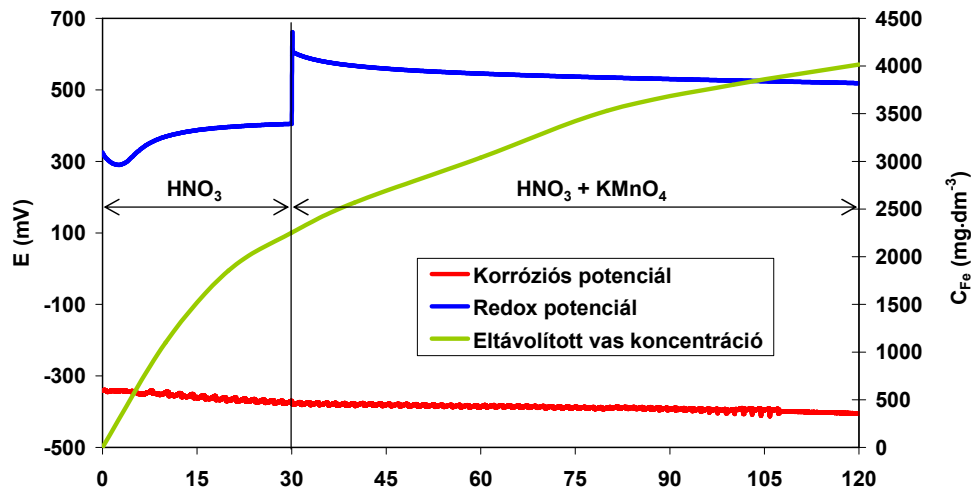
Szembevetendő, hogy mind a korábban dekontaminált (2/1 és 3/5 jelű) és a korábban nem dekontaminált (4/4 jelű) minták esetében az ausztenites acél kémiai kezelésének első 30 perces időintervallumában az oldatban lévő vas koncentrációja gyakorlatilag alig változik. A jelenség azzal magyarázható, hogy a salétromsav nem képes oldani az ausztenites acél felületén kialakult passzív réteget, vagyis a savas oldás sebessége jelentéktelen. A 30. percben permanganátot juttattunk az oldatba. A permanganát hatására a korábban dekontaminált minták esetében a spinell szerkezetű védő-réteg kis mértékben bomlik, ezért szobahőmérsékleten csupán kismértékű vas korróziótermék és eltávolított rétegvastagság növekedés tapasztalható. (Megjegyzendő azonban, hogy a dekontaminációs technológia

hőmérsékletén, 90°C-on jóval nagyobb hatékonyság mérhető.) Ezzel egyidejűleg vékony MnO_2 réteg képződése is feltételezhető, amely megakadályozza az acél Fe- és Cr-tartalmának kioldódását. A MnO_2 réteg képződését a kezelt felületek SEM-EDX vizsgálata alátámasztja. A vizsgált korrózióálló acél minták korróziós- és redox potenciál görbéi megerősítik következtetéseinket.



2. ábra: Az oldatba beoldódott vas korróziótermék koncentrációjának valamint az eltávolított rétegvastagság alakulása az idő függvényében, a kémiai kezelés egyes szakaszaiban üzemi ausztenites korrózióálló acél minták esetében

A 3. ábrán szénacél minta oldatba beoldódott vas koncentrációjának, valamint korróziós és redox potenciálok időfüggése látható az előoxidációs lépés során. A 3. ábra világosan szemlélteti, hogy a korrózióálló acél mintákkal szemben a szénacél kémiai kezelésének már az első szakaszában is jelentős mennyiségű vas oldódik be az oldatba a beadagolt HNO_3 hatására. Mindez annak köszönhető, hogy a szénacél felületén nem alakul ki a savas oldást megakadályozó passzív védő-oxidréteg.



3. ábra: Az oldatba beoldódott vas korróziótermék koncentráció, valamint a korróziós potenciál és redox potenciál alakulása az idő függvényében, a kémiai kezelés egyes szakaszaiban a szénacél minta esetében

A 30. percben a hozzáadott permanganát a beadagolás pillanatában redukálódik, melyet az oldat azonnali elszíntelenedése jelez. A permanganát beadását követően az oldat Fe koncentráció görbéjének növekedési profilja nem változik, az tovább növekszik az idő előrehaladtával egyre kisebb mértékben. Ez alapján megállapítható, hogy szénacél felület esetén a potenciálisan radionuklidokkal szennyezett felületi réteg már salétromsavas kezeléssel is eltávolítható, permanganát hozzáadásával nem érhető el további hatásfok növekedés. A korróziós potenciál görbe lefutása is alátámasztja a szénacél felület folyamatos oldódását.

A redox potenciál mérés során az első 30 percben beazonosítható a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox párra jellemző potenciál érték. Az itt tapasztalható emelkedés a Fe^{3+} koncentráció növekedésének tulajdonítható. A 30. percben a beadott permanganát hatására a redox potenciál ugrásszerűen megnövekszik, azonban azonnali redukciója miatt csak pillanatszerű változásról van szó. Ez után az érték beáll egy, az első 30 percnél magasabb, szintén a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox párra jellemző potenciál értékre. A megnövekedett potenciál oka, hogy a hozzáadott permanganát az oldatban jelenlevő Fe^{2+} ionok jelentős részét Fe^{3+} -má oxidálja, aminek következtében a két speciesz koncentrációaránya jelentősen eltolódik a Fe^{3+} irányába. A kísérlet előrehaladtával további Fe^{2+} ionok beoldódásának köszönhetően ez a koncentrációarány fokozatosan változik a Fe^{2+} irányába, ami megmagyarázza az oldat redox potenciáljának lassú csökkenését.

A kísérleti adatok alapján valószínűsíthető, hogy a szénacél felületek permangánsavval végzett kezelésekor – szemben az ausztenites acélfelületekkel – nem keletkezik a további oldást akadályozó mangán-dioxid-csapadék jelentős mennyiségben. A 3. ábrából megállapítható, hogy a szénacél felületek oldása (jelen kísérleti körülmények között) tisztán savas jellegű. A beadagolt MnO_4^- -ionok elsősorban az oldatban található Fe^{2+} ionokat és esetlegesen jelenlevő vas kolloid szemcséket oxidálják. A vizsgálatok eredményei a Mn(VII) specieszek gyors és teljes Mn(II)-vé átalakulását támasztják alá, melynek során MnO_2 csapadék kialakulásával nem kell számolni.

Összefoglalás

A PE RRI Intézetében fejlesztett kémiai dekontaminációs bázistechnológia permangánsavas előoxidációs lépésének hatásvizsgálatát aktív és inaktív ausztenites korrózióálló acél (típusa: 08H18N10T (GOSZT 5682-72)) és szénacél mintán végeztük el. A vizsgálatok laboratóriumi körülmények között elektrokémiai mérőcellában történtek.

Közleményünk kísérleti részében ismertettük a kémiai kezelési folyamat lépéseit, a vizsgálati eljárásokat, majd összefoglaljuk a laboratóriumi hatásvizsgálatok eredményeit.

A korrózióálló acél minták esetében szobahőmérsékleten a salétromsav nem képes oldani az ausztenites acél felületén kialakult passzív réteget, vagyis a savas oldás sebessége jelentéktelen. A 30. percben bejuttatott permanganát hatására a korábban dekontaminált minták esetében a spinell szerkezetű védő-oxidréteg kis mértékben bomlik, ezért csupán kismértékű vas korróziótermék és eltávolított rétegvastagság növekedés tapasztalható. Ezzel egyidejűleg vékony MnO_2 réteg képződése is igazolható, amely megakadályozza az acél Fe és Cr tartalmának kioldódását.

A korrózióálló acél mintákkal szemben a szénacél felületén nem alakul ki a savas oldást megakadályozó passzív védő-oxidréteg, a vas intenzív oldódása tapasztalható. A nagy mennyiségben kioldódott vas miatt a hozzáadott permanganát a beadagolás pillanatában redukálódik. A permanganát beadását követően az oldat Fe koncentráció görbéjének növekedési profilja nem változik, az tovább növekszik az idő előrehaladtával egyre kisebb mértékben. Ez alapján megállapítható, hogy szénacél felület esetén a felületi réteg már salétromsavas kezeléssel is eltávolítható, permanganát hozzáadásával nem érhető el további hatásfok növekedés. Megállapítható továbbá, hogy a szénacél felületek permangánsavval végzett kezelésekor nem keletkezik a további oldódást akadályozó mangán-dioxid-csapadék a felületen.

Irodalomjegyzék

- [1] Varga K., Horváthné Deák E., Nagyné Szabó A., Felföldi V., Baja B., Németh Z., Schunk J., Patek G.: Atomerőművi kémiai dekontaminációs technológia fejlesztése, Nukleon (2010) (megjelenés alatt)
 - [2] Varga K., Szabó A., Buják R.: Radioaktív szennyeződések kialakulása, vizsgálati módszerei és felszámolása atomerőművekben. A kémia újabb eredményei (Szerk.: Csákvári Béla), Akadémiai Kiadó, Budapest, (2006).
 - [3] K. Varga: The role of interfacial phenomena in the contamination and decontamination of nuclear reactors. Radiotracer Studies of Interfaces (Ed. G. Horányi), Interface Science and Technology, Elsevier B.V., Amsterdam, Vol. 3. 313, (2004).
 - [4] Radó K., Horváthné Deák E., Varga K., Németh Z., Varga I., Oravetz D., Halmos P., Borszéki J., Schunk J., Patek G.: Atomerőművi gőzfejlesztők kémiai mentesítése I. Dekontaminációs technológiafejlesztés előzményei és szempontrendszer. Korróziós Figyelő 48(4), 87, (2008).
 - [5] Baja B., Horváthné Deák E., Berkesi K., Varga K., Radó K., Németh Z., Szeiler G., Nagyné Szabó A., Oravetz D., Schunk J., Patek G., Baradlai P.: Atomerőművi gőzfejlesztők kémiai mentesítése III. Dekontaminációs technológiák korróziós és felületkémiai hatásainak összehasonlító elemzése Korróziós Figyelő 49(6), 119-129 (2009).
 - [6] J. Manjana, G. Venkateswaran: Effect of oxidative pretreatment for the dissolution of Cr-substituted hematites/magnetites. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 3053 (2001).
 - [7] V. Balaji, V.S. Tripathi, S. J. Keny, G. Venkateswaran: Studies on the process development for the chemical decontamination of stainless-steel systems. Novel observations. Ind. Eng. Chem. Res. 45, 4461 (2006).
 - [8] V. Subramanian, P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan; S.V. Narasimhan: Corrosion of cupronickel alloy in permanganate under acidic condition. Corr. Sci. 49, 620 (2007).
-

Kémiai dekontaminációs technológiák hatékonyságának és felületkémiai hatásainak összehasonlító elemzése

Baja B.^{*1}, Varga K.¹, Németh Z.¹, Horváthné Deák E.¹, Nagyné Szabó A.^{1,2},
Patek G.³, Baradlai P.³, Schunk J.³

¹Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, 8201 Veszprém, Pf. 158.

²Széchenyi István Egyetem, Fizika és Kémia Tanszék, 9026 Győr

³Paksi Atomerőmű ZRt., Vegyészeti Főosztály, Paks

Abstract

Decontamination technologies are mainly developed to reduce the collective dose of the maintenance personnel at NPPs. The highest efficiency (i.e., the highest DF values) available without detrimental modification of the treated surface of structural material is the most important goal in the course of the application of a decontamination technology.

The AP-CITROX procedure has mainly been used for the decontamination of the primary coolant circuit's components (e.g. main circulating pump (MCP) and steam generators (SGs)) at the Paks NPP. The AP-CITROX procedure was used 24 times for the SGs decontamination at units 1-3 of the Paks NPP during the period of 1993-2001. The analysis of the typical operation data and the comprehensive study of the corrosion effects of the technology reveal that the non-regenerative version of the AP-CITROX technology is not an adequate method for the chemical decontamination of any reactor equipment having large steel surfaces.

As a consequence of the lack of the appropriate decontamination method, a R&D project focused on the elaboration of the required technology has been initiated in 2005. The developed novel base technology can be effectively applied for the decontamination of the inner surface of the heat exchanger tubes; the total oxide-layer can be removed by this technique. During the period of 2007-2008, the base-technology was improved for specific applications such as decontamination of some dismountable devices and separable equipment and the total decontamination prior to future decommissioning. The comprehensive laboratory investigations of the improved versions of base-technology were performed on austenitic stainless steel samples of heat exchanger tubes which cut out from steam generators decontaminated in the previous years or never decontaminated at Paks NPP.

The aim of this work is to compare the efficiency of the decontamination technologies with applied technological parameters and surface properties/features of the steel samples originating from steam generators never-decontaminated before. Dosimetry (γ -spectrometric) and solution chemical (ICP-OES) findings were used to demonstrate the effectiveness of the novel chemical technologies on the steam generator tube samples.

Kivonat

A dekontaminációs technológiák fejlesztésének elsődleges célja, hogy a nukleáris létesítményekben a karbantartási munkák során a személyzet kollektív dózisértését csökkentsék. A dekontaminációs technológia alkalmazásakor a legfontosabb célkitűzés a hatékonyság, azaz a lehető legnagyobb dekontaminációs faktor (DF) elérése a szerkezeti anyag felületek károsodása nélkül.

A paksi atomerőműben a primerköri főberendezések és azok kiszerezhető elemeinek vegyszeres dekontaminálásra az AP-CITROX-eljárás különböző változatait rendszeresítették. Az eljárást az atomerőmű 1-3. blokkjainak gőzfejlesztőin (GF) az 1993-2001. közötti időszakban összesen 24 esetben alkalmazták. Az üzemi adatok elemzése és a technológia korróziós hatásainak kritikai értékelése alapján

megállapítható, hogy az alkalmazott technológia a nagy acélfelületekkel rendelkező berendezések dekontaminálására alkalmatlan [1-2].

A 2005-2007. időszakban a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében kémiai dekontaminációs bázistechnológia került kifejlesztésre a GF hőátadó acélcsövek belső felületét borító oxidrétegek kezelésére [3-5]. A bázistechnológia továbbfejleszthető más kiszakasolt vagy kiszerezhető berendezések mentesítésére, valamint az erőmű jövőbeni leszerelését (dekomisszionálását) megelőző totál dekontaminálási feladatok ellátására is. A különböző primerköri berendezések kémiai mentesítésére kifejlesztett eljárások laboratóriumi hatásvizsgálatát az erőműben korábbi években dekontaminált és nem dekontaminált gőzfejlesztőkből származó radioaktív ausztenites acél hőátadó csőmintákon végeztük el.

Jelen munkánkban a négyes blokk gőzfejlesztőiből származó acélcsőmintákon végrehajtott dekontaminálások hatékonyságát értékeljük a mintafelületek felületi tulajdonságainak, valamint fontosabb technológiai paraméterek tükrében. Az összehasonlító elemzések során dozimetriai (γ -spektroszkópia), oldatkémiai (ICP-OES), és felületvizsgálati (SEM-EDX) módszerek eredményeit használtuk fel.

Bevezetés

Az atomerőművek üzemviteli szempontjából kiemelkedő fontosságú a szerkezeti anyagfelületek vizes közegben lejátszódó különféle radioaktív szennyeződési (kontaminációs) és radioaktív szennyeződés eltávolítási (dekontaminációs) mechanizmusának megismerése. A primerköri főberendezések felületein kialakuló radioaktív szennyezést elsődlegesen a radioaktív korróziós termékek keletkezése és transzportja határozza meg. A VVER típusú nyomottvizes reaktorok esetén a hőhordozó bórsavas oldatába jutó legfontosabb korróziótermék radionuklidok a ^{60}Co , ^{58}Co , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{95}Zr és az $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

A korróziótermék transzport (radioaktív és inaktív) jellegét és mértékét, illetve kapcsolatrendszerét a fémes szerkezeti anyag/ vizes oldat heterogén rendszerben számos tényező befolyásolja. Az oldatkémiai jellemzők megszabják a transzportfolyamatokban részt vevő komponensek domináns megjelenési formáit az oldatfázisban, és befolyásolják a szilárd fázis és a szilárd/folyadék határfelület jellemzőit is. A felsorolt tényezők ugyanakkor döntő hatással vannak a transzport-folyamatokra – radionuklidok esetén a kontamináció folyamatára –, amely lehet adszorpció, kemisorpció, csapadékleválás, vagy kolloidkiválás.

A primerköri korróziótermék-transzport folyamatokban alapvető szerepet játszanak a korróziós részecskék, az általuk hordozott radionuklidok mennyiségét, azaz a részecskék aktivitását alapvetően két folyamat határozza meg. Az „aktivációs mechanizmus” érvényesülésének alapvető kritériuma, hogy a korróziós szemcsék számítások szempontjából releváns alkotóinak (Fe, Cr, Ni) kémiai mennyisége nem módosulhat az aktív zónában való tartózkodása során. Tehát a korróziós szemcsék radioaktivitásának ily módon történő becslése kizárólag a részecskék hőhordozóval nem érintkező hányada (tömbi fázis) esetén adhat kielégítő eredményt. A „transzport mechanizmus” szerint a korróziós szemcsék felület közeli tartományában ($d < 100 \text{ nm}$) a releváns radionuklidok (^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$) aktivitása, és kémiai koncentrációja a teljes primer körüli tartózkodás során transzport (szelektív oldódás/deszorpció illetve leválás/szorpció) folyamatok révén változhat. Miután a lejátszódó korróziótermék-transzport folyamatok döntően egyensúlyi folyamatok, a korróziós szemcsék komponens transzport által előidézett egyensúlyi (kvázistacioner) felületi aktivitástöbbletét, alapvetően a szemcse fajlagos felülete, geometriája és a szemcsefelület morfológiája befolyásolja.

Kísérleti rész

A négyes blokki minták morfológiája, dekontaminálhatósága

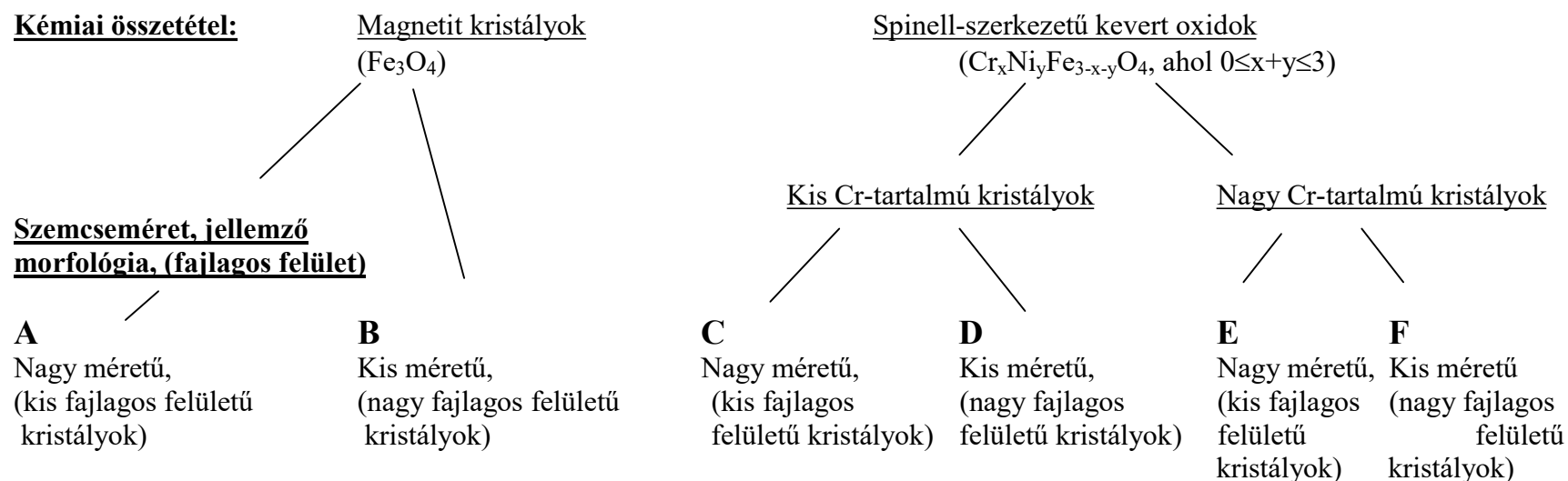
Szakirodalmi adatok szerint normál – redukív vízüzemi – körülmények között a gőzfejlesztő hőátadó csövek belső felületén spinell-szerkezetű kevert oxidokat ($\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$, ahol $0 \leq x+y \leq 3$) tartalmazó vékony (1-2 μm vastag) passzív réteg alakul ki, s a védőrétegre jelentős mennyiségben nagyméretű kristályok (magnetit és/vagy hematit) rakódnak le a hőhordozó közvetítésével [6-9]. A gőzfejlesztők primerköri felületén lerakódott kristályok morfológiáját, az általuk hordozott radioaktivitás, valamint kémiai ellenálló képességük potenciális sorrendjét az 1. ábra szemlélteti. A kristályok kémiai összetételüket tekintve többnyire spinell-szerkezetű kevert oxidok, amelyek lehetnek kis, illetve nagy króm tartalmúak. A krómmal szubsztituált magnetit kristályok meghatározó szerepet játszanak a felületi oxidréteg védőképességében, mivel a kromitok oldhatósága redukív vízüzem esetén még magas hőmérsékleten is rendkívül alacsony [6]. Ezzel magyarázható kiemelkedő kémiai ellenálló képességük is, azaz a nagy króm tartalmú és méretű, azaz kis fajlagos felületű kristályok oldása a legnehezebb dekontaminálás során.

A kristályok által hordozott radionuklidok mennyiségének becslésére a bevezetésben vázolt „aktivációs” és „transzport” mechanizmust használhatjuk fel. Normál üzemmenet esetén a króm- nikkelspinell szilárd fázisú diffúzió révén alakul ki, amely hosszabb idejű primerköri tartózkodást igényel.

Belátható tehát, hogy a krómmal, nikkellel jelentős mértékben szubsztituált kristályszemcsék feltételezhetően több aktivitást hordoznak, mivel hosszabb időt tartózkodtak a primerköben. Amennyiben a „transzport mechanizmus” a domináns a nagy króm tartalmú kis méretű, nagy fajlagos felületű kristályok által hordozott aktivitás potenciálisan a legnagyobb. (Ez elsősorban ^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ nuklidok esetén jellemző.) Ha az „aktivációs mechanizmus” a releváns a nagy króm tartalmú és nagy méretű kristályok hordozzák potenciálisan az aktivitás döntő hányadát. Erre az esetre jellemző nuklidok (^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{63}Ni , ^{58}Co , ^{54}Mn) az ausztenites acél főbb ötvöző elemeinek felaktiválásából keletkeztek az aktív zónában.

Természetesen a primerköri kristály szemcsék által hordozott radionuklidok mennyiségét, azaz a részecskék aktivitását az „aktivációs” és „transzport” mechanizmus egyaránt és egyidejűleg befolyásolja. Hangsúlyoznunk kell továbbá, hogy a kristályok kémiai ellenálló képessége határozza meg az eltávolítható oxidréteg vastagságát, s így a dekontaminációs technológia hatékonyságát.

1. ábra: A gőzfejlesztők primerköri acélfelületein kialakuló kristályos lerakódások csoportosítása



Oldhatóságuk sorrendje azonos kémiai dekontamináló oldatban

B > A >> D > C > F > E

Kristályok által potenciálisan hordozott radionuklidok mennyisége (aktivitása)

– ha a transzport mechanizmus domináns (^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$)

A < B << C < D < E < F

– ha az aktivációs mechanizmus domináns (^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{63}Ni , ^{58}Co , ^{54}Mn)

B < A << D < C < F < E

2. ábra: A kémiai dekontaminációs technológiák felületkémiai hatásainak, valamint hatékonyságának értelmezése a kezelt acél felületek kémiai összetételének, morfológiájának tükrében

Megjegyzés: A mintafelület típusok alsó indexei a kémiai kezelések során használt modellrendszerre utalnak

C₁

C₁

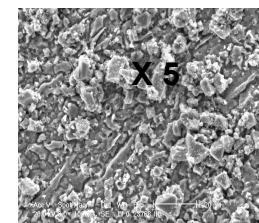
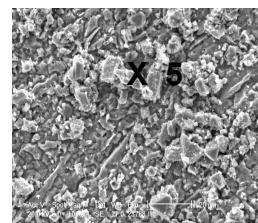
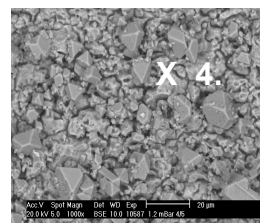
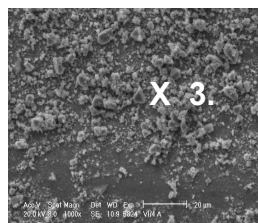
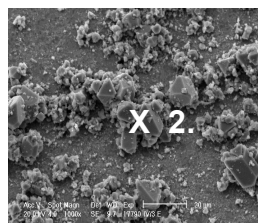
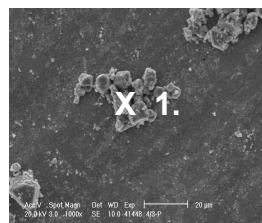
D₁

E₂

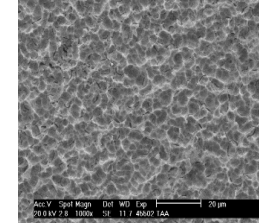
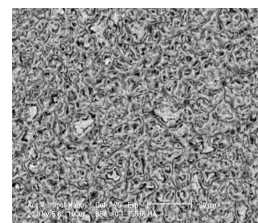
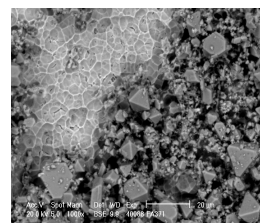
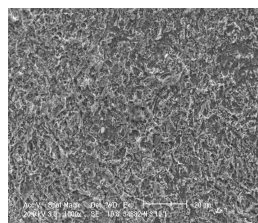
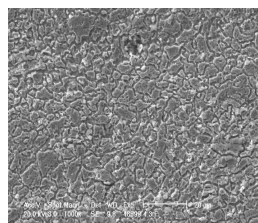
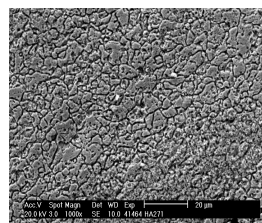
F₁

F₂

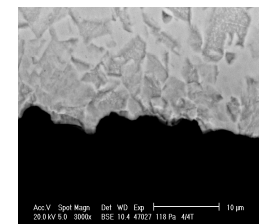
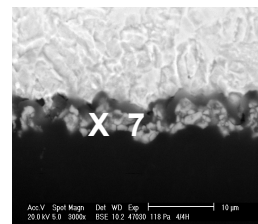
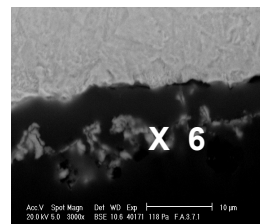
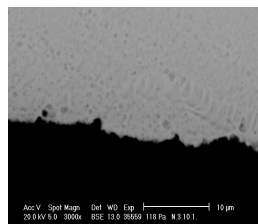
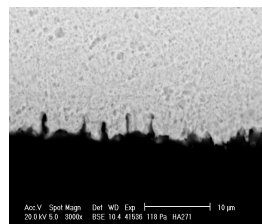
– Frontális SEM felvételek a dekontaminálás előtt N= 1000X



– Frontális SEM felvételek a dekontaminálás után N= 1000X



– A metallográfiai csiszolatok SEM felvételei a dekontaminálás után N= 3000X



– A jelölt pontokban mért EDX pontanalízis eredményei

<u>1. pont</u>	
Elem	%
O	22.75
Fe	71.51
Cr	1.81
Ni	2.21

<u>2. pont</u>	
Elem	%
O	26.67
Fe	69.39
Cr	1.16
Ni	2.78

<u>3. pont</u>	
Elem	%
O	9.72
Fe	75.87
Cr	3.27
Ni	11.17

<u>4. pont</u>	
Elem	%
O	21.06
Fe	42.49
Cr	11.08
Ni	4.66

<u>5. pont</u>	
Elem	%
O	27.59
Fe	61.92
Cr	4.51
Ni	5.46

<u>6. pont</u>	
Elem	%
O	10.33
Fe	48.05
Cr	20.87
Ni	12.46

<u>7. pont</u>	
Elem	%
O	15.99
Fe	46.22
Cr	19.78
Ni	10.55

A bázistechnológia továbbfejlesztésénél alkalmazott modellrendszerek bemutatása

A dekontaminációs vizsgálatokat a PA Zrt. által biztosított az erőműben a korábbi években nem dekontaminált négy különböző gőzfejlesztőből származó (az 1. ábra alapján C-D-E-F jelű) ausztenites acéleső mintákon (típusa: 08X18H10T (GOSZT 5632-61), külső átmérő: 16 mm, átlagos falvastagság: 1,6 mm) végeztük el.

A kiszakaszolható és kiszerezhető berendezések laboratóriumi hatásvizsgálatait cirkulációs(1) és kvázi-statisztikus(2) modellrendszerekben hajtottuk végre. A modellrendszerek összeállítási vázlatát korábbi közleményeinkben [3-4] bemutattuk. A bázistechnológia különböző változatainak hatékonyságát jellemző adatokat, valamint fontosabb műveleti paramétereit az 1. táblázat tartalmazza.

A bázistechnológia kiszakaszolható(1) és kiszerezhető(2) berendezésekre kifejlesztett változatainak hatékonyságát jellemző adatok						
A minta felületeket borító kristálylerakódások típusa (részleteket lásd a 2. ábrán)	C ₁	C ₁	D ₁	E ₂	F ₁	F ₂
eltávolított felületi rétegvastagság (μm)	5,0	5,4	2,9	7,1	9,8	8,2
dekontaminációs faktor	90,0	40,8	277,2	2,5	5,5	1334,2
A bázistechnológia kiszakaszolható(1) és kiszerezhető(2) berendezésekre kifejlesztett változatainak fontosabb technológia paramétereit						
modellrendszer típusa	1	1	1	2	1	2
térfogat/felület arány	2,7	2,7	1,6	14,5	2,7	14,5
ciklusok száma*	2	3	3	2	2	2
oldat koncentráció	1 g dm ⁻³	1 g dm ⁻³	1 g dm ⁻³	1 g dm ⁻³	3 g dm ⁻³	3 g dm ⁻³
hőmérséklet	90°C	90°C	30°C	90°C	90°C	90°C**

Megjegyzés: * Egy ciklus műveleti lépéseit lásd a következő bekezdésben

** A kémiai kezelés során belső fűtőspirál segítségével a hőmérséklet folyamatosan 85-90°C volt

1. táblázat: A bázistechnológia kiszakaszolható(1) és kiszerezhető(2) berendezésekre kifejlesztett változatainak hatékonyságát jellemző adatok, valamint fontosabb technológia paramétereit

A bázistechnológia egy ciklusa három műveleti lépésből áll. Az első műveleti lépés az *Előoxidáció*, amelynek során az oldhatatlan, magas króm és nikkeltartalmú felületi oxidréteg komponenseinek Cr(III) tartalma vízoldható Cr(VI)-á oxidálható. A második műveleti lépés az *Oxidoldás*, ahol a korróziós rétegek eltávolítása az elsődleges cél. A harmadik lépés *Bórsavas mosás, passziválás*, alapvető feladata a dekontaminált fémfelület tisztítása és új, homogén szerkezetű passzív oxidréteg kialakítása.

Vizsgálati eljárások

A különböző modellrendszerekben végrehajtott kémiai kezeléseket megelőzően, illetve azt követően a vizsgált hűtőadó acélesőminták felületén megkötődött radionuklidok által emittált γ -sugárzás intenzitását Oxford-Tennelec n-típusú HpGe félvezető detektorral (14% relatív hatásfok, 1, 85 keV felbontás 1332,5 keV-nél, felület: 50 mm², vastagság: 5 mm) és

sokcsatornás amplitúdó-analizátorral (Oxford Instruments Inc., típus: PCA-Multiport (8k)) határoztuk meg. A mért adatokból kiszámítottuk a dekontaminációs faktorkat értékeit.

A dekontaminációs kezelések műveleti lépéseiben a csőminták belső felületéről az oldatfázisba bejutó korróziótermékek mennyiségét ICP-OES módszerrel analizáltuk. (Az alkalmazott ICP-OES készülék típusa: GBC Integra XM). A dekontamináló oldatokban analizált korróziótermékek (fontosabb acéltötvöző komponensek: Fe, Cr, és Ni) mennyisége alapján becslést végeztünk az acélsövény felületéről átlagosan beoldódott felületi réteg vastagságára vonatkozóan. Az átlagos rétegvastagság (d) meghatározása a következő összefüggéssel történt:

$$d = \frac{m}{\rho_{\text{Oxid}} A_B} 10^{-4} [\mu\text{m}]$$

(1)

ahol: m : a hűtőközegbe bejutó korróziós termékek össz tömege [g]
 ρ_{Oxid} : a felületi oxidréteg sűrűsége ($\rho_{\text{Oxid}}=5,409 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
 A_B : a vizsgált hőátadó csőszakasz belső felülete [cm^2]:

Az ausztenites acél hőátadó cső próbatetekből a laboratóriumi modellrendszerben végrehajtott teljes dekontaminációs kezelést megelőzően és azt követően levágott csőszakaszok belső felületén kialakult oxidréteg morfológiáját és kémiai összetételét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), illetve elektrongerjesztésű energiadisperzív röntgenanalitikai (EDX) módszerrel analizáltuk. Az alkalmazott számítógép vezérlésű SEM-EDX berendezés típusa: PHILLIPS XL 30 ESEM. Munkánk során a minták keresztmetszeti optikai csiszolatait is elkészítettük, melyeket szintén SEM-EDX módszerrel tanulmányoztuk

Kísérleti eredmények és értékelésük

A bázistechnológia továbbfejlesztett változatainak hatékonyságát a négyes blokki gőzfejlesztőkből származó acélsőminták felületét borító kristályos oxidlerakódások tekintetében a 2. ábra és az 1. táblázat alapján értelmezhetjük.

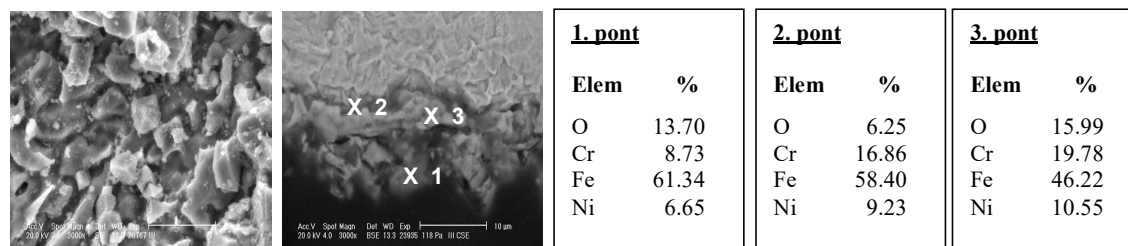
A „C” típusú mintafelületen jelenlévő kristályok alapvetően kis króm tartalmúak. Szemcseméretüket tekintve nagyméretű (~5-7 μm átmérőjű), kis fajlagos felületű kristályok, amelyek a spinell szerkezetű kevert oxidok csoportjában a legkisebb aktivitást hordozzák. Ezen a mintafelületen kétféle dekontaminációs kezelést hajtottunk végre, kettő, illetve három belső ciklusban. A dekontaminálások hatékonyságát összehasonlítva megállapítható, hogy mind az eltávolított felületi rétegvastagság és az elért DF-faktor értékek jók, egymással összemérhető értékeket képviselnek.

A „D” típusú mintán elszórtan ~3-5 μm átmérőjű apró kristályszerkezetű szemcsék fedezhetők fel. A technológia hatékonyságát tekintve viszonylag kevés eltávolított felületi rétegvastagság mellett kiváló dekontaminációs faktort értünk el. A nagy fajlagos felületű, kis króm tartalmú kristályokat – az általuk hordozott radionuklidok döntő mennyiségével együtt – a dekontamináló oldat tökéletesen eltávolította. Az eljárás során alkalmazott technológiai paraméterek figyelembevételével látható, hogy a kristályszerkezetű szemcsék kémiai oldására a legkisebb térfogat/felület arány, és hőmérséklet is elegendőnek bizonyult.

Az „E” típusú minta felülete a dekontaminálást megelőzően nagyméretű (~7 μm átmérőjű) kristályokkal borított. Ezen kristályok króm tartalma jelentős, a kémiai kezelést követően készült SEM felvételeken jól látható, hogy a kristályos oxidlerakódások oldása részleges és inhomogén. Ezt a tényt az eljárás hatékonyságára kapott alacsony dekontaminációs faktor ($\text{DF}=2,5$) is alátámasztja.

Ugyanakkor a mintánál kapott viszonylag nagy eltávolított felületi rétegvastagság érték nehezen értelmezhető. Feltehetően a kémiai kezelés során a dekontamináló oldat csak a kristályok krómban elszegényedett részét oldotta fel, míg a nagy króm tartalmú kristályok – melyek az aktivitást meghatározó radionuklidok jelentős részét potenciálisan hordozzák – a felületen maradtak. A technológiai paramétereket tekintve látható, hogy a nagyobb térfogat/felület arány, a magasabb hőmérséklet sem elegendő a nagyméretű nagy króm tartalmú kristályokkal borított felületek tökéletes homogén mentesítésére.

Az „F” típusú mintafelületen jelenlévő kristályok változatos méretűek és króm tartalmukat tekintve is eltérőek. A felületet többnyire apró szemcsékből álló kristályos lerakódás borítja. Az oxidrétegben lévő kristályok kémiai összetételének változását a 3. ábra szemlélteti. Az ábrán jól látható, hogy a kristályos oxidlerakódás több mint 10 µm vastagságú, külső részén a króm tartalom csekély, míg a belső – a tömbfázishoz közeli – részén jelentős krómdúsulás figyelhető meg. Ezen a mintafelületen a bázistechnológia totál dekontaminálásra kifejlesztett változatának laboratóriumi hatásvizsgálatait végeztük el kétféle modellrendszerben. Mindkét modellrendszerrel elvégzett kísérletek során a dekontamináló oldat koncentrációja – az eddig ismertetett dekontaminációs eljárásokhoz képest – nagyobb volt. A két rendszer között kizárólag a térfogat/felület arányban volt eltérés (1. táblázat).



3. ábra: Az „F” típusú minta eredeti felületéről készített frontális és metallográfiai csiszolat SEM felvétele, valamint a jelölt pontokban mért EDX spektrumok N= 3000X

A kiszakaszolható berendezésekre kifejlesztett technológia alkalmazása során az alacsony dekontaminációs faktor mellett, az eltávolított felületi rétegvastagság értéke meglepően magas. A 2. ábrán összefoglalt SEM-EDX eredményekből jól látható, hogy a kezelést követően ~3-5 µm vastagságú krómban dús oxidréteg maradt a felületen. Feltehetően a kis térfogat/felület arány mellett, még a megnövelt koncentrációjú dekontamináló oldat sem tudta a krómban dús – jelentős mennyiségű radionuklidot tartalmazó – kristályos oxidlerakódást eltávolítani.

Ezzel szemben a kiserelhető berendezésekre kifejlesztett totál dekontaminációs technológia a nagyobb koncentráció és nagyobb térfogat/felület arány mellett képes volt ezt a krómban dús réteget is eltávolítani. A technológia hatékonyságát tekintve kiváló dekontaminációs faktort (DF= 1334) értünk el.

Összefoglalás

Jelen munkánkban a négyes blokk gőzfejlesztőiből származó acélesőmintákon végrehajtott dekontaminálások hatékonyságát értékeltük a mintafelületek felületi tulajdonságainak, valamint a fontosabb technológiai paraméterek tükrében. Az összehasonlító elemzések során dozimetriai (γ-spektroszkópia), oldatkémiai (ICP-OES), és felületvizsgálati (SEM-EDX) módszerek eredményeit használtuk fel.

Az eredmények igazolják, hogy bázistechnológia továbbfejlesztett változatainak hatékonysága nagymértékben függ a minták felületi tulajdonságaitól, azaz a lerakódott kristályok mennyiségétől, méretétől, a kristályfelület morfológiájától, és kémiai összetételétől, amelyek alapvetően befolyásolják a mintafelületek radioaktivitását is. A bázistechnológia műveleti paramétereinek feladatorientált optimalizálásával a kristályos lerakódások mélyebb rétegeiben akkumulálódott radionuklidok is eltávolíthatók, ezáltal a technológia alkalmassá tehető a kémiailag ellenálló nagy króm tartalmú kristályokkal borított felületek dekontaminálására is.

Irodalomjegyzék

- [1]: A. Szabó, K. Varga, Z. Németh, K. Radó, D. Oravetz, Mrs. K. É. Makó, Z. Homonnay, E. Kuzmann, P. Tilky, J. Schunk and G. Patek: Effect of a chemical decontamination procedure on the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators Corrosion Sci. 48, 2727 (2006)
- [2]: B. Baja, K. Varga, Z. Németh, P. Kádár, N. A. Szabó, D. Oravetz, Z. Homonnay, E. Kuzmann, J. Schunk, and G. Patek: Long term trends in the corrosion state and surface properties of the stainless steel tubes of steam generators decontaminated chemically in VVER type nuclear reactors Corrosion Sci. 51, 2831 (2009)
- [3]: B. Baja, K. Radó, Z. Németh, K. Varga, Nagyné A. Szabó, J. Schunk, G. Patek: Comparative study of the corrosion and surface analytical effects of the decontamination technologies. EUROCORR 2009, Nice, France, September 6-10, 2009 Proceedings (on CD-ROM).
- [4]: Radó K., Horváthné Deák E., Varga K., Németh Z., Varga I., Szeiler G., Nagyné Szabó A., Halmos P., Borszéki J., Schunk J., Patek G., Baradlai P.: Atomerőművi gőzfejlesztők kémiai mentesítése II. Dekontaminációs technológiák hatékonyságának összehasonlító elemzése. Korroziós Figyelő 49(5), 87 (2009)
- [5]: Baja B., Horváthné Deák E., Berkesi K., Varga K., Radó K., Németh Z., Szeiler G., Nagyné Szabó A., Oravetz D., Schunk J., Patek G., Baradlai P.: Atomerőművi gőzfejlesztők kémiai mentesítése III. Dekontaminációs technológiák korróziós és felületkémiai hatásainak összehasonlító elemzése. Korroziós Figyelő 49(6), 119 (2009)
- [6]: V. V. Geramshimov, A. Sz. Monahov: A nukleáris technika anyagai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1981)
- [7]: Kémiai dekontamináció hatásainak vizsgálata ausztenites acélfelületek korróziós viselkedésére, Kutatási jelentés, Veszprémi Egyetem, (1998)
- [8]: M. Zmitko, T. Grygar, V. Stengl, J. Subrt, A. Kláriková: Power Plant Chemistry, 2(1), 15 (2000)
- [9]: A. F. van den Hoven: Kema Scientific & Technical Reports 4(5), 45 (1986)

Vas-kelátok és peroxinitrit reakciójának tanulmányozása Mössbauer-spektroszkópiával

Buszlai Péter

ELTE-TTK, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

Abstract

The reaction of iron-chelate complexes, such as Fe^{III} -EDTA and Fe^{III} -HEDTA, with peroxynitrite (ONOO^-) in aqueous solutions at alkaline pH were studied using transmission ^{57}Fe Mössbauer spectrometry in frozen solutions. We applied the rapid-freeze/quench technique in order to identify the iron containing species in the reaction pathways. It is demonstrated that in alkaline medium, iron is present in a diiron(III)-chelate complex $[(\text{chelate})\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{chelate})]^{x-}$. Immediately after mixing the yellow colored solution of the chelate with peroxynitrite, it becomes purple indicating the formation of a new complex. The Mössbauer parameters of the purple species are practically the same as those of $[(\text{EDTA})-\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^2-\text{O}_2)]^{3-}$ monomer species observed in the Fe^{III} -EDTA- H_2O_2 system. Initially, the reaction breaks apart the dimers to form a seven-coordinate peroxonitrito adduct with “side on” coordination of the peroxo group. The fast decomposition of this species gives back the diiron(III)-chelate form. Intermediates between the dimer and monomer forms were not detected, probably due to the low concentrations. Precipitation was often observed, the Mössbauer parameters suggest ferrihydrite in strongly alkaline Fe^{III} -EDTA solutions, and goethite-hematite mixture in Fe^{III} -HEDTA solutions.

Bevezetés és célkitűzés

Kutatásunkban lúgos pH-jú Fe^{III} -EDTA-peroxinitrit és Fe^{III} -HEDTA-peroxinitrit – rendszerek Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát végeztük el. (HEDTA = hidroxietil-etiléndiamin-trieetsav) Kutatásunk célja a vizsgált rendszerekben lúgos körülmények között végbemenő reakciók kinetikájának, valamint az oldatokban lévő (vagy csapadékként kiváló) vas-specieszek meghatározása a vastartalmú oldatok kvalitatív és kvantitatív vizsgálatára kiválóan alkalmas lefagyasztott oldatos Mössbauer-spektroszkópia segítségével.

Az EDTA és más kelátképzők széleskörű, egyre nagyobb mértékű ipari használata a környezetvédelmi szakemberek körében komoly aggodalomra ad okot. A hagyományos szennyvízkezelési módszerek ugyanis sokszor nem kellően hatékonyak. A környezetbe került komplexképzők és sóik hosszú időn keresztül megmaradhatnak. Erős, vízóldható komplexeket képezve mobilizálhatják az üledékek nehézfém-, radionuklid-tartalmának egy részét, a természetes vizekben redox- és fotokémiai reakciók révén befolyásolják az oldott fémionok mennyiségét, kémiai formáját. Utóbbi folyamatokban a vizekben fotokémiai úton keletkező peroxinitritnek is meghatározó szerepet tulajdonítanak. A peroxinitrit erős oxidálószer, szerepe van a vizek öntisztulásában. Sejtben belüli keletkezése, fémközpontú fehérjékkel való reakciói is egyre nagyobb figyelmet kapnak. A vas-kelát-peroxinitrit – rendszernek, mint igen komplex folyamatok egyszerű modelljének tanulmányozása így igen értékes környezetkémiai, molekuláris biológiai eredményeket hozhat.

Kísérleti és mérési körülmények

A Fe^{III} -EDTA-peroxinitrit és Fe^{III} -HEDTA-peroxinitrit – rendszerek vizsgálata a Mössbauer-spektroszkópiai mérések során oldatok vizsgálatánál széles körben alkalmazott ún.

gyorsfagyasztásos módszerrel történt. A mérésekhez a vas-kelát oldatokat közvetlenül a peroxinitrittel való reakciót követően az irodalomban drop-by-drop technikaként ismert módszerrel kis cseppeként lefagyasztottuk. Ehhez egy speciálisan erre a célra kialakított, felületén kis lyukakkal ellátott alumínium tömböt használtunk, melyet a cseppek készítésekor folyékony nitrogénbe helyezve megközelítőleg 80 K hőmérsékletre hűtöttünk le. Az oldat cseppjeinek hűlési sebessége ilyenkor 8 K/s-nál gyorsabb, így a minta komponensei megóvhatók az átalakulási folyamatoktól. A mintákat a további mérésekhez eltérő időtartamokra szobahőmérsékletre felmelegítettük (ezáltal engedve az esetleges reakciók folytatódását), majd a fenti módszerrel újfagyasztottuk.

A kutatómunkánk során használt peroxinitrit oldatot a Cayman Chemicals forgalmazza. A 34,5 mM-os oldatban a peroxinitrit nátrium sója ($\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{O}^- \text{Na}^+$) 0,3M-os NaOH-ban van oldva. A gyártó tájékoztatása alapján -80°C -on tárolva 6 hónapon belül használható fel. Az oldatot folyékony nitrogénbe hűtve (kb. -200°C -on) tároltuk.

Méréseinket állandó gyorsulású üzemmódú Ranger típusú Mössbauer-spektrométerrel, transzmissziós elrendezésben, ródiom mátrixú ^{57}Co -forrással, a folyékony nitrogén hőmérsékletére hűtött mintákon végeztük. A receptek megtervezése, mintaoldatok elkészítése során végig szem előtt kellett tartanunk a legalább 0,01 M-os ^{57}Fe -koncentráció, mint gyakorlati mérési feltétel teljesülését. (Higabb oldatok esetében a mérési idő extrém hosszú lehet.) A felvett spektrumok kiértékelése alfa-vas kaliberrel, a MössWinn 3.0 nevű számítógépes programmal történt. A mért paraméterek hibája a feltüntetett utolsó tizedesjegyekben ± 1 .

A pH mérésére általános esetben az adott mintához tartozó mérési sorozat végén került sor. Ennek oka az, hogy a mintaoldatokban végbemenő reakciók, az azokhoz szorosan kapcsolódó színváltozások, csapadékkiválások sebessége előre nem volt látható, a jó időben történő fagyasztás pedig a mérések alapfeltétele. A pH-értékek meghatározása RADELKIS OP-211 típusú elektronikus pH-mérővel, ha pedig a minta a többszöri felengedés és újfagyasztás után már nem állt rendelkezésre kellő mennyiségben, akkor pH-papírral történt.

Az eredmények értelmezése, diszkusszió

Az illesztett alspektrumok izomereltolódás értékei alapján nagy biztonsággal kijelenthető, hogy a vizsgált mintaoldatokban a vas csak vas(III)-vegyületek formájában fordult elő. (80 K mérési hőmérsékleten a hőmérsékleti eltolódás miatt a vas(II)-állapothoz 1 mm/s feletti izomereltolódás értékek tartoznának.) Autoredukció tehát sem a Fe^{III} -EDTA, sem a Fe^{III} -HEDTA oldatokban nem játszódott le, még hosszabb állás alatt sem. Ez érthető is, ugyanis az elkészítés után a laboratóriumban tárolt vas-kelát oldatok az idő túlnyomó részében sötétben voltak, a fotoredukciós folyamatok így háttérbe szorultak.

A peroxinitrit hozzáadását követően azonnal fagyasztott oldatok Mössbauer-spektrumainak mindegyikén megfigyelhető egy szextett, egy dublett, és egy ún. relaxációs komponens. (Utóbbi kiértékelése a Blume-Tjon relaxációs modellel történt.) A szextett átlagos Mössbauer-paraméterei ($\delta = 0,61 \text{ mm/s}$, $\varepsilon_Q = 0,54 \text{ mm/s}$, $B = 50,96 \text{ T}$) gyakorlatilag megegyeztek vas-kelát- H_2O_2 – rendszerek Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata során már korábban publikált lila színű $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{kelát})(\eta^2-\text{O}_2)]^{\text{X}-}$ speciesz Mössbauer-paramétereivel. Ha a szerkezetet tekintve nem is beszélhetünk egyértelmű azonosságról, nagyfokú hasonlóságról azonban mindenképp. Ez esetben is hetes koordinációjú monomerről lehet szó, mely a vas-kelátok peroxinitrittel való reakciójakor, a peroxo-csoport „side-on” koordinációja révén keletkezik. A $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{kelát})(\eta^2-\text{O}_2)]^{\text{X}-}$ speciesszel való „közeli rokonságra” utal az is, hogy a kísérletek során csak azoknak az oldatoknak volt lila színe, melyek Mössbauer-spektrumán a szextett is megfigyelhető volt. Ezen a ponton érdemes megjegyezni, hogy a peroxinitrit lúgos körülmények közötti bomlásakor a H_2O_2 keletkezésének lehetőségével is számolnunk kell.

Nem zárható tehát teljesen ki, hogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{kelát})(\eta^2\text{-O}_2)]^{\text{X-}}$ komplex is létrejön. A lila színű speciesz legstabilabbnak a 11-es pH-jú Fe^{III} -EDTA-peroxinitrit – rendszerben mutatkozott. A mintaoldatokban a vas-kelátok peroxinitrittel el nem reagált maradéka oxo-hidas dimer formában volt jelen. Ez a speciesz a felvett spektrumokon egy széles dublettként ($\delta = 0,45$ mm/s, $\Delta = 1,59$ mm/s átlagos Mössbauer-paraméterekkel) jelent meg. Az EDTA-val illetve HEDTA-val alkotott komplexek Mössbauer-paramétereiben nem volt érdemi különbség. Megállapítottuk, hogy feltehetően a HEDTA-val alkotott komplexek esetén a gyengébb koordinációs (eltérő donációs) képességgel rendelkező hidroxietil-kar nem koordinálódik a központi vasatomhoz.

A mintaoldatokat felolvasztva, majd újrafagyasztva a dublett részesedése a spektrumokban nő, míg a szextetté csökken. Ez a szextettként megjelenő komponens bomlásával, oxo-hidas vas-kelát dimerre való átalakulásával magyarázható. Tehát a lila színű speciesz bomlásával ugyancsak ez a forma jön létre. A vas-kelát- H_2O_2 – rendszerek vizsgálatának publikációival ellentétben az általunk mért spektrumokon e két speciesz közötti intermedier formák (a relaxációs komponenszt leszámítva) nem jelennek meg. Ez leginkább annak tudható be, hogy a mintaoldatok elkészítésénél a peroxinitrit mint reagens feleslegben való alkalmazása nem valósult meg, ugyanis a beszerzett (a piacon csak a jelzett cégnél elérhető) peroxinitrit oldat koncentrációja nem haladta meg a 0,4 mM-t. Nagy relatív peroxinitrit felesleg alkalmazása olyan kis vaskoncentrációt jelentene, ami a mérési időt kezelhetetlenül hosszúvá nyújtotta volna. Továbbá, a peroxinitrit csak erősen lúgos pH-n stabil. A vas-kelát oldatok viszont a fém-komplex stabilitását szem előtt tartva savas, 2 körüli pH-n készültek. Így a reagens hozzáadása után annak peroxinitrit tartalmának nagy része a még túl alacsony pH miatt szinte azonnal, a vas-keláttal való reakció előtt elbomolhatott. A hipotézis jogalapját az adja, hogy a peroxinitrittel való reakciót követően azonnal fagyasztott spektrumok mindegyikén látható a vas-kelát dimer specieszhez tartozó dublett. A peroxinitrit korai bomlása mellett szól az is, hogy az első felolvasztás során egy csekély mértékű gázképződés mindig megfigyelhető volt.

A lúgos pH előzetes várakozásainknak megfelelően számos esetben csapadékkiválással járt együtt. Ezen a téren a Fe^{III} -HEDTA-peroxinitrit – rendszer jóval érzékenyebbnek mutatkozott. A lila szín eltűnése után a mintaoldatok minden esetben kissé opálosak, zavarosak voltak. A felvett spektrumokon ezzel összhangban egy jelentősen kiszélesedett szextettet láthatunk, melynek átlagos Mössbauer-paraméterei ($\delta = 0,55$ mm/s, $\epsilon_Q = -0,23$ mm/s, $B = 51,06$ T) első közelítésben goethit-hematit keveréket sejtetnek. (A goethit alfa-vasra vonatkoztatott Mössbauer-paraméterei szobahőmérsékleten: $\delta = 0,37$ mm/s, $\epsilon_Q = -0,26$ mm/s, $B = 38$ T, míg a hematité: $\delta = 0,37$ mm/s, $\epsilon_Q = -0,20$ mm/s, $B = 51,8$ T). Lúgos pH-jú vizes oldatokban a goethit hematittá alakulását az állás során szakirodalmi adatok is alátámasztják, ráadásul az átfedő Mössbauer-paraméterek a szextett vonalkiszélesedésére is jó magyarázattal szolgálnak. A Fe^{III} -EDTA-peroxinitrit – rendszer vizsgálata során számottevő csapadék csak az erősen lúgos 11,8-as pH-n képződött, ekkor azonban a folyamat igen intenzív volt. A peroxinitrit hozzáadását követően azonnal lefagyasztott oldat spektrumán a lila színű $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\eta^2\text{-O}_2)]^{3-}$ jellegű speciesz szextettje és a relaxációs komponens mellett csak egy keskenyebb dublett ($\delta = 0,45$ mm/s, $\Delta = 0,81$ mm/s) látható, az oxo-hidas vas-kelát dimer az oldatban nincs is jelen. A mintaoldat szobahőmérsékleten való állása után 8 perccel felvett spektrumokon pedig már csak a dublett látható. A dublett átlagos Mössbauer-paraméterei és a szobahőmérsékletű állás során megfigyelt sötétbarna szín leginkább ferrihidrit jellegű csapadékot jelez. Úgy tűnik tehát, hogy ebben a kísérletben magas pH hatására a Fe^{III} -EDTA dimer peroxinitrittel nem reagált maradéka szinte azonnal elbomlott, majd a vas ferrihidrit formájában kivált az oldatból. A csapadékképződés a szobahőmérsékleten való állás alatt pedig a lila színű speciesz bomlásával folytatódott a vas teljes kiválásáig.

A felvett spektrumok szinte mindegyikén láthatunk egy ún. mágneses relaxációs komponenst is, mely minden bizonnyal multikauzális eredetű. (Azaz több, eltérő szerkezetű specieszhez tartozik.) Megjelenése a paramágneses spinrelaxáció folyamatához köthető. Mágneses felhasadást ugyanis paramágneses anyag spektruma is mutathat, amennyiben a spinrelaxációs idő nagyobb, mint az atommag mágneses momentumának precessziójához tartozó ún. Larmor-idő. Ha ez a feltétel teljesül, akkor a Mössbauer-nuklid a mágneses teret állandónak „látja”, a spektrum mágnesesen felhasad. Ha azonban a spinrelaxációs idő kisebb, akkor a mágneses kölcsönhatásra nem jut elég idő, nem látunk felhasadást. A mágneses relaxációs komponens a két lehetőség közötti határesetet képviseli. Részeseződése a mért spektrumokban a szobahőmérsékleten való állás hatására minden esetben csökken. Feltételezhető tehát, hogy a relaxációt monomer és dimer formák egymásba alakulása (esetleges intermedierek, egészen rövid életű köztes specieszek jelenléte) okozza. Másfelől a vas(III)-EDTA komplex bomlásával, a vas csapadékként való kiválásával is kapcsolatba hozható. A Fe^{III} -HEDTA-peroxinitrit – rendszer vizsgálata során a relaxáció egy része rezisztensnek mutatkozott, még az egy teljes éjszakát szobahőmérsékleten állt minta spektrumában is megjelent, ebben az esetben tehát valamilyen monodiszperz méreteloszlású vas(III)-hidroxid jellegű csapadékhoz is köthető.

Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Homonnay Zoltán egyetemi tanárnak, továbbá Dr. Kuzmann Ernő egyetemi magántanárnak, Dr. Kovács Krisztina tanársegédnek és Dr. Németh Zoltán egyetemi adjunktusnak laboratóriumi munkám során nyújtott segítségükért, valamint Dr. Kateřina Poláková cseh kutatónak, akivel az első méréseket együtt végeztem.

Módszerfejlesztés nukleáris biztosítéki célú dörzsmintákban található egyedi forró részecskék analízisére

Mácsik Zs.*¹, Vajda N.², Széles É.¹, Katona R.¹

¹ MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest Konkoly-Thege M. út 29.-33.,
e-mail: macsik@iki.kfki.hu

² RadAnal Kft. Budapest, 1121 Budapest Konkoly-Thege M. út 29.-33.

Abstract

A method consists of several, individual procedures has been developed for the particle analysis of Safeguards swipe sample. The paper introduces the present state of the on-going development. Using the procedure developed for the identification and localization of hot particles using solid state nuclear detectors (CR-39), the location of particles containing alpha emitting materials can be determined with an accuracy of better than 20 μm in case of 80...120 μm particle size. The described method offers the opportunity of micro-manipulation and examination by scanning electron microscopy (SEM), as well. The U isotopic composition of the particles of interest can be determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS).

Kivonat

Több, független eljárásból felépülő módszert fejlesztünk nukleáris biztosítéki célú dörzsmintákban található részecskék analízisének céljára. Jelen tanulmány a fejlesztés jelenlegi állapotát mutatja be. A részecskék szilárdtest nyomdetektorral történő azonosítására és lokalizálására fejlesztett/adaptált eljárás alkalmas alfasugárzó anyagot tartalmazó részecskék – adott mikroszkóprendszerben való – koordinátáinak meghatározására hozzávetőleg 20 μm pontossággal 80...120 μm átmérőjű részecskék esetén. A módszer lehetőséget nyújt a részecskék mikromanipulálására, illetve energia-diszperzív Röntgenspektrometriával kombinált pásztázó elektronmikorszkópos (SEM-EDX) vizsgálatára is. A lokalizált részecskék U-izotóparányait és összetételét lézerablációval kombinált induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (LA-ICP-MS) módszerrel határoztuk meg.

I. BEVEZETÉS

A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) nukleáris biztosítéki (Safeguards) rendszerének célja elsősorban nukleáris anyag nukleáris fegyverek előállításához történő felhasználásának megakadályozása. A NAÜ a nukleáris anyag békés célú felhasználásának igazolására biztosítéki intézkedések széles körét alkalmazza. A dörzsmintavételt mint a környezeti mintavételezés leghatékonyabb eszközét 1996 óta alkalmazzák rutinszerűen a NAÜ biztosítéki felügyelői a biztosítéki intézkedések sorában [1].

A dörzsminták egyaránt elemezhetők tömb- és részecske-analízissel. A tömbanalízis a dörzsminta egészére, átlagos hasadóanyag tartalmára vonatkozóan szolgáltat információt. A környezetbe kikerült hasadóanyag azonban többnyire szilárd, radioaktív részecskék formájában található meg, ezért célszerű olyan vizsgálati eljárásokat is alkalmazni, amelyek elsősorban az egyedi részecskék összetételének meghatározására alkalmasak. A dörzsmintákban előforduló, lokalizált és/vagy egyedileg elkülönített, radioaktív (forró) részecskékben a hasadó- és szaporító anyagok, mint az U, Pu, Th és ezek különböző

transzmutálási termékeik (Np, Am, Cm) nagy érzékenységgel vizsgálhatók, mivel az analízist nem zavarja a minta természetes radioaktív háttere.

Célunk olyan részecske-analitikai módszer kidolgozása, amely alkalmas nukleáris biztosítéki célú dörzsmintákból származó egyedi részecskék aktinidatartalmának meghatározására lézerablációval kombinált ICP-MS technikával.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A. A vizsgált minták

Urán és Pu-tartalmú teszt részecskéket állítottunk elő ioncserélő gyantaszemcsékből (BioRad Kft., USA) az adaptált és fejlesztett eljárások tesztelése céljából. Uranil-kloridot (Reanal Kft., Magyarország), illetve Pu-nitrátot (^{239}Pu -t tartalmazó standard referenciaanyagot, CERCA LEA, Framatome Ant, Franciaország) vittünk fel ioncserélő gyantára. Az U-tartalmú teszt részecskék szemcséenként hozzávetőleg 13 mBq ^{238}U -t ($\sim 1\text{ }\mu\text{g U}$) tartalmaztak, míg a Pu-tartalmú teszt részecskék hozzávetőleg 43 mBq ($\sim 19\text{ pg}$) ^{239}Pu -t.

Lefoglalt nukleáris fűtőelem-pasztillákról (pellet) származó részecskéket és Th-t tartalmazó monazitszemcséket is vizsgáltunk. A környezeti és nukleáris minták elemzésére azért volt szükség, mivel a nukleáris biztosítéki célú dörzsmintákból származó részecskék között előfordulhatnak ilyen típusú minták is. Valódi, nukleáris biztosítéki célból vett dörzsmintákból származó részecskék analízisére a módszerfejlesztés jelen fázisában még nem került sor.

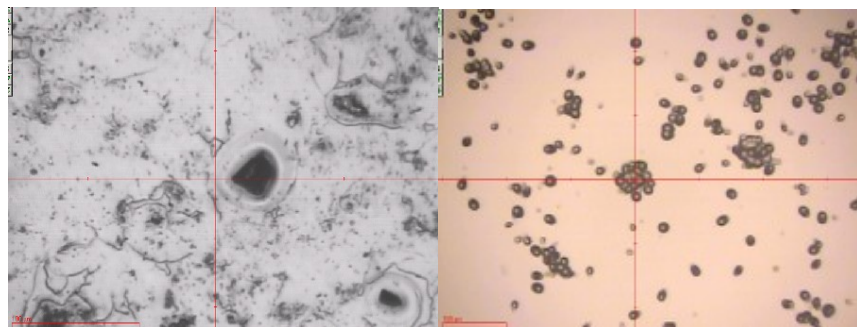
A vizsgált minták laterális méretei 40 és 210 μm között változtak.

B. Az alkalmazott eljárások

Alfasugárzó anyagot tartalmazó részecskék azonosítása szilárdtest nyomdetektorral

Az alfasugárzó anyagot tartalmazó részecskék azonosítására kidolgozott eljárás alfanyom analízisen (alpha track analysis, 1. ábra) alapul, melynek során CR-39 típusú szilárdtest nyomdetektorokat (RadoSys Kft., Magyarország) alkalmazunk.

Az eljárás során a nyomdetektorokat a részecskéket tartalmazó mintatartóra helyeztük. Az expozíciós idő a vizsgált minták esetében néhány nap volt, melynek hossza a minta típusától függően változott. Az expozíciós idő végén a nyomdetektorokat etil-alkohollal lemostuk és $90 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ -os 6,25 M NaOH oldatban hozzávetőleg 4 órán át marattuk. Az alfanyomok vizsgálatát optikai mikroszkópokkal végeztük (a New Wave Research UP-213 lézerablációs rendszer mikroszkópja és egy AxioCam MRc 5 kamerával felszerelt Zeiss® Axio Imager.M1m optikai kutatómikroszkóp (Zeiss, Németország)).



1. ábra: Egy fűtőelem-pelétről származó tipikus részecske és az általa létrehozott alfanyom (a célkeresztben)

Az azonosított részecskék lokalizálása és re-lokalizálása

Az azonosított alfasugárzó anyagot tartalmazó részecskék koordinátáinak ismerete elengedhetetlen a további vizsgálatokhoz. Az ún. 6-pontos algoritmust (6-point algorithm) alkalmaztuk a részecskék adott koordináta-rendszerbeli koordinátáinak meghatározásához [2].

Elsőként 3-3 referenciapontot helyeztünk el mind a nyomdetektoron és mind a mintatartón. Az expozíciót és maratást követően a referenciapontok és az alfanyomok koordinátái alapján számoltuk az adott alfanyomot létrehozó részecske koordinátáit.

Több mikroszkóp, illetve berendezés alkalmazása esetén szükség volt a részecskék újra megtalálására (re-lokalizációjára). Az ún. 3-pontos algoritmust (3-point algorithm) [2] alkalmaztuk a részecskék új koordináta-rendszerbeli koordinátáinak meghatározására.

A lokalizált részecskék mikromanipulálása és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata (SEM-EDX)

Néhány részecskét eltávolítottunk az eredeti mintatartóról vagy a túlságosan nagy részecskesűrűség miatt, vagy azért, mert a mintatartó nem felelt meg a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálathoz (JEOL JSM-5600LV SEM energiadiszperzív Röntgenspektrométerrel (EDS 2000, IXRF Systems Inc., USA)). A mikromanipulációt a mikromanipulátorral (Mitutoyo, Japan) is felszerelt Zeiss® Axio Imager.M1m optikai mikroszkóppal végeztük, melynek során acéltűt alkalmaztunk. A részecskéket méretüktől függően az elektrosztatikus feltöltődés vagy folyékony ragasztóanyag (Loctite Super Attack Power Gel) segítségével távolítottuk el az eredeti mintatartóról.

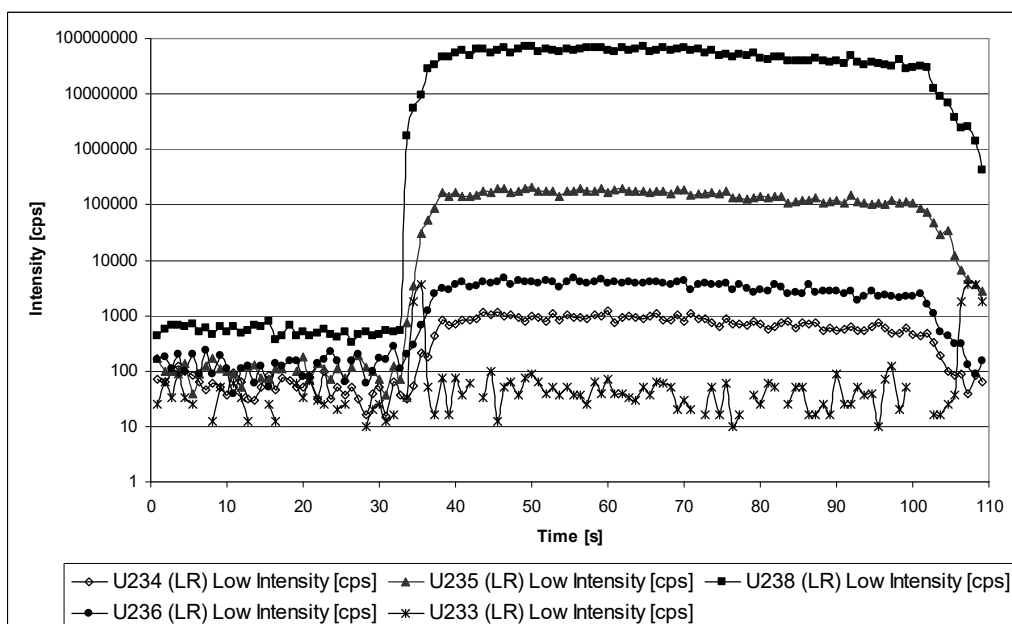
A részecskék morfológiai paramétereit vizsgáltuk és a részecskék fő komponenseit határoztuk meg SEM-EDX módszerrel. A LA-ICP-MS rendszert ezen eredmények ismeretében optimalizáltuk.

A lokalizált részecskék U-tartalmának meghatározása LA-ICP-MS módszerrel

A lokalizált részecskéket LA-ICP-MS módszerrel is vizsgáltuk. A tömegspektrométerrel történt elemzést egy Element 2 típusú (Thermo Electron Corp., Németország) ICP-MS berendezéssel végeztük. A mintabevitel egy UP-213 típusú lézerablációs készülékkel (New Wave Research, USA) történt. NIST 612 üveg referenciaanyagot (NIST, USA) használtunk a LA-ICP-MS rendszer optimalizálásához. Hozzávetőleg 5×10^4 cps érzékenységet értünk el 37,1 mg/kg ^{238}U -ra. A tömegtorzításra vonatkozó korrekciós faktort a NIST 612 üveg referenciaanyag, valamint egy nagydúsítású, nemzetközi összemérésből származó (Nuclear Smuggling International Technical Working Group (ITWG) által szervezett összemérés, 2001) U-oxid pellet $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arányának mérésével határoztuk meg. A mérések során alacsony (R=300) és közepes (R=4000) felbontást alkalmaztunk. A lézerablációs eljárás alapja egy, már korábban leírt eljárás [3] volt. A lézerablációt egy pontban (spot ablation) végeztük. A lézersugár átmérője 40 és 60 μm volt, a lézerenergia-fluxus hozzávetőleg 0,04 mJ/cm^2 , a lézersugár frekvenciája pedig 10 Hz.

Az U-izotópokra vonatkozó intenzitások értékeit a háttérmerést követően 60-80 s-on keresztül rögzítettük az idő függvényében (2. ábra), miközben a részecskék lézerablációs mintabevitelére folyt. Minden részecske esetében 3 párhuzamos mérést végeztünk. A háttér értékét a lézerablációt megelőzően 25-30 mérési ponton keresztül követtük. Az U-izotóparányokat ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$) megfelelő időintervallumon vett intenzitásátlagokból számoltuk háttérkorrekciót követően. A tömegtorzítás-korrekció elvégzését követően a részecskék U-izotópösszetételét (adott U-izotóp tömege viszonyítva az

összes, mért U-izotóp tömegéhez) is meghatároztuk. A részecskék elemzéséből kapott eredményeket összehasonlítottuk a teljes pellet LA-ICP-MS elemzéséből kapott eredményekkel. Az utóbbi vizsgálat alkalmával a teljes pellet elemzésre került és a lézerabláció során vonalpásztás ablációt alkalmaztunk.



2. ábra: Az 1. ábrán látható részecske LA-ICP-MS elemzése során kapott „kromatogram”, az egyes U-izotópok intenzitásának időbeli függvénye

III. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A. Forró részecskék azonosítása és lokalizálása

Az alfanyom-analízis paramétereit (expozíciós idő, maratási idő, maratási hőmérséklet) optimalizáltuk annak érdekében, hogy a forró részecskék lokalizálása minél pontosabb legyen. Egyedi részecskék esetén a nyomdetektorban ún. nyomklaszterek keletkeznek. Optimális expozíciós idő megválasztásával elérhető, hogy az egyes klaszterek megfelelő számú egyedi nyomból épüljenek fel, amely a klaszter középpontjának meghatározását teszi pontosabbá. Az optimális expozíciós idő függ a részecskék méretétől és az alfasugárzó anyag mennyiségétől és minőségétől. Pl.: az U-tartalmú tesztészecskék esetében az optimális expozíciós idő 5 nap, míg a Pu-tartalmú részecskék esetében 1 nap volt.

Az aktinidák alfarészecskéinek energiája 3,9 és 6,0 MeV között változik, melyek nanométeres mérettartományban lévő alfanyomokat hoznak létre a nyomdetektor anyagában. Maratás során ezen nyomok mérete hozzávetőleg 30 μm -re növelhető a fent említett maratási paraméterek alkalmazásával.

A részecskék lokalizálására és re-lokalizálására alkalmazott számítási módszerek teljesítőképességét is teszteltük. Megfelelő mintatartóra rögzített tesztészecskéken elvégzett alfanyom-analízist követően az ún. 6-pontos algoritmust alkalmaztuk a részecskék koordinátáinak meghatározására. A részecskék középpontjának számolt és a valódi koordinátái közötti eltérést definiáltuk a számolási módszer pontosságaként. Re-lokalizáció esetén a tesztészecskék koordinátáit meghatároztuk az egyik koordináta-rendszerben és ez

alapján számoltuk a másik rendszerben lévő koordinátáit az ún. 3-pontos algoritmus segítségével.

A 6-pontos algoritmussal $10 \pm 7 \mu\text{m}$ -es, míg a 3-pontos algoritmussal $7 \pm 6 \mu\text{m}$ pontosságot értünk el $80 \dots 120 \mu\text{m}$ átmérőjű részecskék esetén.

B. A lokalizált részecskék pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata (SEM-EDX)

Monazitszemcséket és tesztrészecskéket vizsgáltunk pásztázó elektronmikroszkóppal. A morfológiai vizsgálat mellett a részecskéket alkotó főkomponenseket is meghatároztuk energia-diszperzív Röntgen-spektrometriával. Tóriumot kizárólag olyan monazitszemcsében tudunk egyértelműen kimutatni, amely több ezer egyedi nyomból álló nyomklasztereket hozott létre 9 napos expozíció alatt. A kisebb nyomklasztereket létrehozó részecskékben a Th nyomelemként fordult elő. Urán- és Pu-tartalmú tesztrészecskéket is elemeztünk SEM-EDX módszerrel. Plutónium nem volt kimutatható, mivel a részecskék Pu-tartalma kevesebb mint 0,00001%. Uránt sikerült azonosítani a Röntgen-spektrumban. A mérési eredmények szerint a tesztrészecskék U-tartalma 17% és 23% között változott.

C. A lokalizált részecskék U-tartalmának meghatározása LA-ICP-MS módszerrel

A fenti módszerrel U-tartalmú tesztrészecskéket és fűtőelem-pelletekről származó részecskéket vizsgáltunk.

Az U-tartalmú tesztrészecskék esetében természetes U-izotóp összetételt feltételeztünk, A mérések során alacsony és közepes felbontást alkalmaztunk. Az 1. táblázat egy jellemző mérési eredményt mutat be. Összehasonlításképp a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) által ajánlott természetes U-izotóp összetételt is feltüntettük [4]. A közepes felbontásban mért eredményekből számolt összetétel jó egyezést mutat a IUPAC által ajánlott értékekkel. Alacsony felbontásban történő mérés során az $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ izotóparány (0.0079 ± 0.0001) szignifikánsan magasabbnak adódott, mint a természetes. A ^{235}U jelét ($m/z=235$) zavaró spektrális interferencia okozhatott a természetestől eltérő $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ izotóparányt.

1. Táblázat: A tesztrészecskék U-tartalmára kapott eredmények

	IUPAC [4] [%]	Tesztrészecske A Alacsony felbontás [%]	Tesztrészecske A Közepes felbontás [%]
^{234}U	$0,0055 \pm 0,0005$	$0,0061 \pm 0,0007$	$0,0054 \pm 0,0005$
^{235}U	$0,7200 \pm 0,0012$	$0,7879 \pm 0,0092$	$0,7406 \pm 0,0190$
^{238}U	$99,2745 \pm 0,0060$	$99,2060 \pm 0,0092$	$99,2540 \pm 0,0190$

A 2. táblázat tartalmazza a fűtőelem-pelletekről származó részecskék LA-ICP-MS mérésből számolt U-izotóppösszetételét. Az eredményeket összehasonlítottuk a teljes pellet LA-ICP-MS mérés eredményeivel (a táblázatban 'Ref' jelölés). Az eredmények jó egyezést mutattak. Az elemzett részecskék méreteit is feltüntettük a táblázat utolsó sorában. A mért $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ izotóparányok alapján (A: $0,00294 \pm 0,00013$, B: $0,00724 \pm 0,00004$, C: $0,0257 \pm 0,0016$), szegényített (DU), természetes (NU) és alacsony dúsítású (LEU) fűtőelem-pelleteket különböztettünk meg.

2. Táblázat: A fűtőelem-pelletekről származó részecskék U-tartalmára kapott eredmények

	Minta A 'Ref' [%]	Minta A (DU) [%]	Minta B 'Ref' [%]	Minta B (NU) [%]	Minta C 'Ref' [%]	Minta C (LEU) [%]
²³⁴ U	0,0017±0,0001	0,00145±0,0001	0,00524±0,0001	0,00480±0,0002	0,036±0,001	0,0335±0,0026
²³⁵ U	0,2883±0,0071	0,2866±0,0146	0,7083±0,0043	0,7189±0,0074	2,529±0,019	2,494±0,302
²³⁶ U	n,a, ¹	0,00661±0,00005	n,a, ¹	(1,7±0,004)×10 ⁻⁴	0,474±0,024	0,401±0,050
²³⁸ U	91,7100±0,0072	99,7053±0,0145 (43×55 μm)	99,2865±0,0044	99,2762±0,0074 (100×200 μm)	96,961±0,020	97,072±0,354 (30×30 μm)

¹: nincs adat

Az eredmények bizonytalanságát 95%-os konfidenciaszinten számoltuk.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

A fejlesztés alatt álló, nukleáris biztosítéki célú dörzsmintákban található forró részecskék analizisére szolgáló módszer jelenleg több, egyedi, jól kombinálható eljárásból áll. Alfusugárzó anyagot tartalmazó részecskék azonosíthatók szilárdtest nyomdetektor alkalmazásával. Az azonosított részecskék koordinátája 20 μm-nél nagyobb pontossággal számolható a 3- és 6-pontos algoritmussal hozzávetőleg 80...120 μm átmérőjű részecskék esetén. A módszerben szükség esetén lehetőség van a részecskék mikromanipulálására, illetve elektronmikroszkópos (SEM-EDX) vizsgálatára is. A részecskék U izotóparánya és összetétele LA-ICP-MS eljárás alkalmazásával meghatározható.

Nukleáris biztosítéki célú dörzsmintákból származó részecskék vizsgálatára való alkalmazhatóság érdekében eljárást kell még kidolgozni a részecskék dörzsmintáról való hatékony eltávolítására. A közel jövőben tervezzük a LA-ICP-MS eljárást kiegészítését a részecskék Pu-izotóp arányának és összetételének meghatározásával. További célunk 10 μm alatti részecskék vizsgálatára is kiterjeszteni a módszert.

V. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Jelen munka az Országos Atomenergia Hivatal (OAH) és a RadoSys Kft. támogatásával készült.

A szerzők köszönik Dr. Bíró Tamásnak (MTA Izotópkutató Intézet) és Dr. Stefánka Zsoltnek (OAH) a szakmai segítséget és Hargittai Péternek (MTA Izotópkutató Intézet) a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok elvégzését.

Irodalomjegyzék

- [1] Donohue, D. L. Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, Journal of Alloys and Compounds, 271-273, 11-18, 1998
- [2] Admon U., Single particles handling and analyses; Chapter of Radioactive Particles in the Environment book, Springer Publisher, 2007, ISBN 978-90-481-2949-2 (e-book)
- [3] Varga Zs., Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single uranium particles, Analytica Chimica Acta, Vol. 625, pp. 1-7, 2008
- [4] IUPAC, Isotopic compositions of the elements, 1989, Pure & Appl. Chem., Vol. 63, No. 7, pp. 991-1002, 1991.

Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezetvédelemben: vízben oldott szerves anyagok lebontása nagyenergiájú sugárzással

Homlok Renáta*, Takács Erzsébet, Wojnárovits László

MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

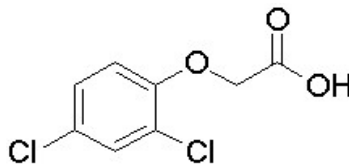
Abstract – High energy irradiation induced degradation of 2,4 dichlorophenoxy acetic acid was investigated in the reaction of hydroxy radical and hydrated electron. In the reaction with hydroxyl radical hydroxycyclohexadienyl type radical forms, while, in the reaction with hydrated electron cyclohexadienyl type intermediate was observed. Both hydroxyl radical and hydrated electron degrade the solute molecule with high efficiency. 15 kGy dose is required to degrade the solute in 0.2 mmol dm⁻³ concentration.

Keywords – 2,4 dichlorophenoxy acetic acid, advanced oxidation processes, radiolysis, aqueous solution

1. Bevezetés

A környezetvédelem egyik fontos kihívása napjainkban a víz minőségének megőrzése, javítása. A nehezen bomló szerves szennyeződések sok esetben a felszínről a mélyebben fekvő vízrétegekbe is eljutnak. Az utóbbi két évtizedben nagy lendületet kapott az olyan új eljárások kifejlesztése, amelyek közös jellemzője, hogy a szerves vegyületek lebontásához rendkívül reaktív vegyületeket/köztitermékeket alkalmaznak, mint pl.: O₃, •OH, H•, HO₂•. Az eljárások általában szobahőmérsékletű reakciókon alapulnak, alkalmazásukkal a szerves szennyezők akár szén-dioxidig, vízig és ásványi sókig bonthatók le (mineralizáció). Ezeket az eljárásokat összefoglalóan nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak (angolul: advanced oxidation processes, AOP) nevezik. A nagyenergiájú sugárzásos kezelés, mely ugyancsak az AOP eljárások közé sorolható, a víz radiolízise során állítja elő a reaktív köztitermékeket.

Kutatómunkám célja a nagyenergiájú sugárzás alkalmazása a hazai vizekben helyenként megtalálható peszticid, a 2,4-diklórfenoxi-ecetsav (2,4D) sugárzásos lebontására. Napjainkban a 2,4D-t elsősorban kalászosokban és kukoricában, illetve gyepfelületek szelektív gyomirtására használják. A 2,4D hatóanyag önmagában is egészségkárosító. Megtámadja a központi idegrendszert és a májat; hosszú távú expozíció bizonyos rákfajták előfordulásának esélyét növeli. Természetes körülmények között rendkívül lassan bomlik, a talajban és felszín alatti vizekben hosszan kimutatható [1].



3. ábra. 2,4D molekula

2. Kísérleti módszerek

A híg vizes oldatok radiolízise során az energia nagy részét a víz nyeli el. Az oldott anyagban bekövetkező kémiai változás főként a víz sugárbomlása során képződött köztitermékek (e_{aq}^- , $\cdot OH$, $\cdot H$) reakcióinak eredménye. A lebontást két módszerrel, gammaradiolízissel és impulzusradiolízissel követtük.

A gammaradiolízis kísérletekhez 1600 TBq aktivitású ^{60}Co γ -forrást alkalmaztunk. Az oldatokban bekövetkező változásokat Jasco V550 típusú spektrofotométerrel követtük.

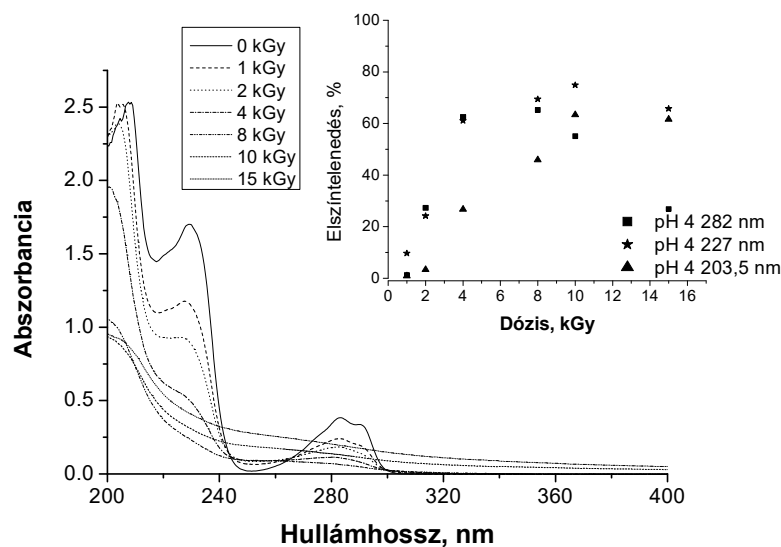
Az impulzusradiolízis kísérleteket az Intézet 4 MeV-os TESLA LINAC LPR-4 típusú elektrongyorsítóján végeztük. A kinetikus spektrofotometriás mérésekkel a köztitermékek abszorbanciájának időfüggését követtük nyomon, majd a különböző hullámhosszokon felvett kinetikai görbékéből állítottuk elő a köztitermékek spektrumát.

2.1. Kísérleti eredmények

2.2. A hidratált elektron (e_{aq}^-) reakciójának vizsgálata

A hidratált elektron reakcióit N_2 -nel telített, *tert*-butanolt tartalmazó oldatokban vizsgáltuk, 4, 6 és 8-as pH értékeken. Ilyen körülmények között a $\cdot OH$ -gyökök kevésbé reakcióképes 2-hidroxi-2,2-dimetil-etil gyökké alakulnak át [2]. Besugárzás 1, 2, 4, 8, 10, 15 kGy dózissal történt a 2 kGy h^{-1} dózisteljesítmény mellett.

Az 1. ábrán bemutatom a különböző dózisokhoz tartozó színeképeket az oldat saját pH-ján, pH 4-en. Az ábra jobb felső sarkában a beszűrt ábra a kifakulás mértékét mutatja a dózis függvényében három kiválasztott hullámhossznál.



4. ábra. 2,4D spektrumának változása besugárzás hatására 0,5 mol dm⁻³ *t*-butanol jelenlétében, N_2 -nel telített oldatban, pH 4. A beillesztett ábra a kifakulás mértékét mutatja a dózis függvényében 282, 227 és 203,5 nm hullámhosszokon.

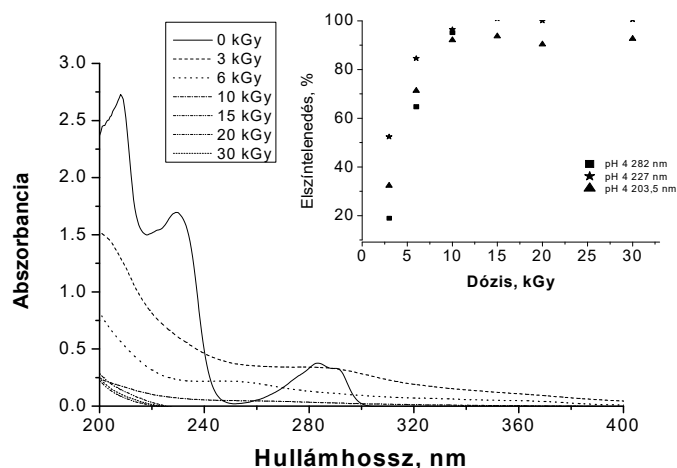
Az eredményekből látszik, hogy 8 kGy besugárzásig az abszorbancia csökken, majd 10 kGy-tól egy kis emelkedést mutat. A növekvő abszorbancia valószínűleg a keletkező termékektől származik.

2.3. A hidroxilgyökök ($\bullet\text{OH}$) reakcióinak vizsgálata

A hidroxilgyökök reakcióit, N_2O -dal telített ($[\text{N}_2\text{O}] = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$) oldatban tanulmányoztuk. A e_{aq}^- ilyen körülmények közt $\bullet\text{OH}$ -gyökké alakul át [3,4].

A mérés menete az 3.1 pontban leírtaktól annyiban különbözött, hogy nem adtam *t*-butanolt az oldathoz és nitrogén helyett dinitrogén-oxiddal telítettem az oldatokat. A besugárzást 3, 6, 10, 15, 20, 30 kGy dózissal végeztük a 2 kGy h^{-1} -ás dózisteljesítményű helyen.

A 3. ábrán különböző dózisokhoz tartozó spektrumokat mutatok be pH 4-en. A felső sarokban a kiválasztott három hullámhossznál figyelhető meg a kifakulás mértéke.



5. ábra. 2,4D spektrumának változása besugárzás hatására, N_2O -dal telített oldatban, pH 4. A beillesztett ábra a kifakulás mértékét mutatja a dózis függvényében 282, 227 és 203,5 nm hullámhosszokon.

Ahogy azt a 3. ábrán mutatja, az elnyelt dózis növekedésével az abszorbancia ebben a reakcióban is csökken. A színek változása 250 nm hullámhossz felett új vegyületek megjelenésére utal. Már 15 kGy dózisú besugárzással közel 100%-os elszíntelenedés érhető el, azaz a keletkezett termékek is elbomlanak

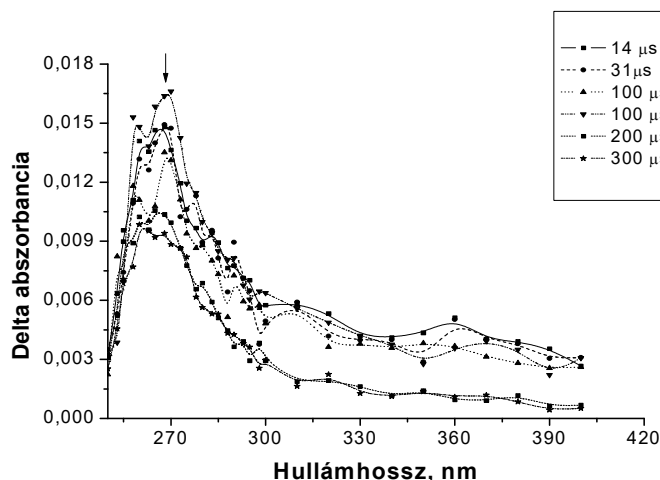
3.3. Impulzusradiolízis vizsgálatok

A mérésnél a gyorsított elektronok rövid impulzusát használjuk a reaktív közttermékek, gyökök, ionok és gerjesztett molekulák képzéséhez. Az elsődleges közttermékek (e_{aq}^- , $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$) és a molekulák reakciójának eredményeképpen másodlagos közttermékek alakulnak ki, melyek abszorbanciája a koncentrációval arányos. A kinetikai spektrofotometria segítségével az abszorbancia időbeli változását követve kapjuk a kinetikai görbéket. A különböző hullámhosszokon felvett kinetikai görbékből előállíthatóak a közttermékek spektrumai. Ezek a spektrumok a kialakult közttermékekre jellemzők és bármely változás akár a spektrum alakjában akár a maximum hullámhosszában a kémiai szerkezet módosulását mutatja. A kinetikai görbékből, rendszerint a spektrum maximumán rövid időtartományon belül (ns vagy néhány μs) a víz radiolízis közttermékei és a vízben oldott molekulák addíciós termékei keletkezésének sebességi együtthatóit kapjuk meg (az elsődleges közttermékek bomlása és a másodlagos közttermékek felépülése). Hosszú időtartományú mérésekre alapozva a közttermékek eltűnésének sebességi együtthatói számíthatók. A vizsgálatokat $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldattal, szobahőfokon végeztem.

A mérések előtt 30 perccel, majd a mérések során végig az oldaton dinitrogén-oxidot buborékoltattam át.

A berendezéssel a köztitermék keletkezésének közvetlen megfigyelésére nem volt lehetőség, mivel a kezdeti lépést jellemző sebességi együttható értéke $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ értéknél nagyobb volt. Ilyen gyors reakciók megfigyelésére ns-os időfelbontású berendezés szükséges, amelynél az elektronimpulzus hossza is a ns időtartományba esik. A jelen munka során μs -os időfelbontású berendezés állt rendelkezésemre. Ennek megfelelően a felépülés sebességi együtthatója estében csak a határérték megadására volt lehetőség (1. táblázat).

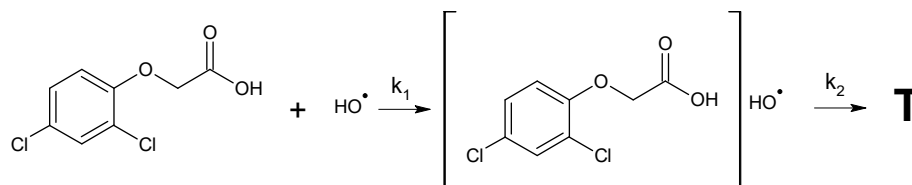
A hidroxilgyökök és a 2,4D molekula reakciójában keletkező köztitermék fényelnyelési maximuma 270 és 370 nm között található (4. ábra).



4. ábra. A 2,4D molekula fényelnyelési színeke különböző időpillanatokban.

A köztitermék moláris fényelnyelési együtthatójának értéke 270 nm-en $600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. A tranziens színekép időbeli változása alapján egy köztitermék keletkezik, melynek mennyisége az idővel csökken (4. ábra). A lecsengő görbékre exponenciális, azaz elsőrendű egyenletet illesztettem. A hidroxilgyökök és 2,4D reakciója során keletkező köztitermékek jellemzőit a 1. táblázat foglalja össze.

A köztitermék keletkezésére felírható a következő általános reakcióegyenlet:

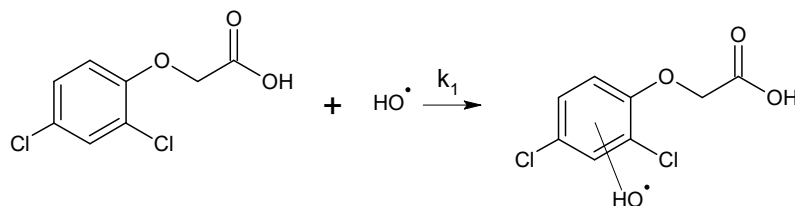


ahol T a stabilis terméket jelöli, melyet a gammaradiolízis során figyelhetünk meg. A radiolízis köztitermékekről megállapíthatjuk, hogy hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökök. Erre utal, hogy a fényelnyelési maximum helye, a felépülés sebessége hasonló ahhoz, amit aromás molekulák esetében mások tapasztaltak [5].

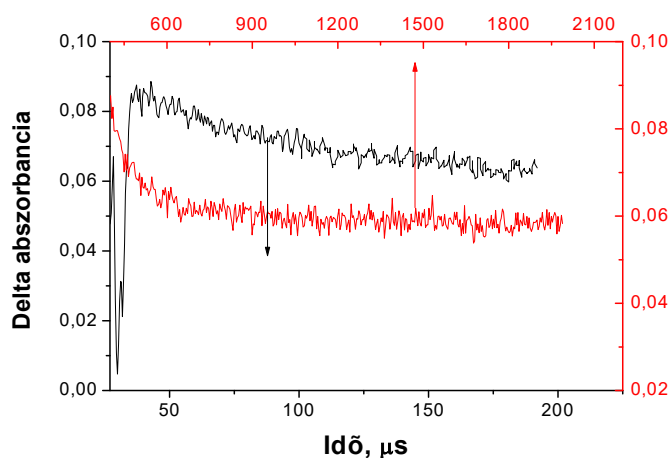
	$\bullet\text{OH}$
k_1	$> 1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
k_2	$2,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
ϵ_{270}	$600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$

3. táblázat. A hidroxilgyökök és 2,4D reakciójában keletkező köztitermék jellemzői.

A hidroxilgyökök az aromás gyűrűhöz többféle pozícióiban kapcsolódhat. Az így keletkező átmeneti termékek színe feltételezhetőleg közel azonos, így megkülönböztetésük nem lehetséges.

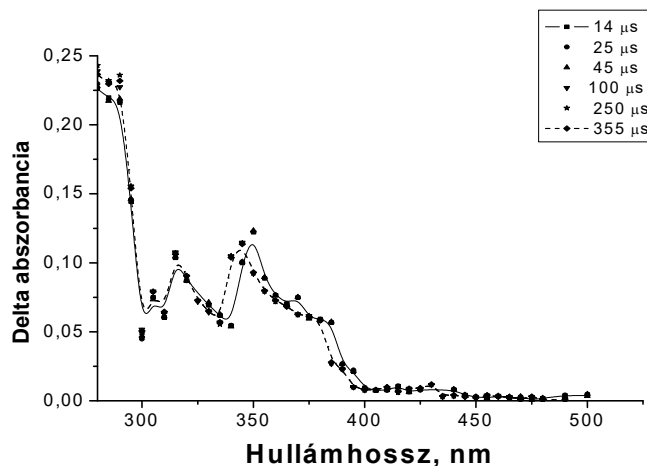


Hidratált elektron vizsgálatánál 1 mmol dm⁻³ koncentrációjú oldattal készítettem a spektrumokat. A koncentráció növelésére azért volt szükség, hogy a jól értékelhető spektrumot kapjunk. Az elektrongyorsítón a 800 ns-os fejet 2400 ns-ra cseréltük, a növelés nagymértékben megnövelte a jel nagyságát a kapott spektrumon (5. ábra). A méréseket szobahőfokon végeztem. Az oldatokat a mérések előtt 30 perccel, majd a mérések során végig nitrogénnel buborékolttam.



5. ábra. A hidratált elektron reakciójának vizsgálata 300 nm-es hullámhosszon

A hidratált elektron és a 2,4D molekula reakciójában keletkező köztitermék fényelnyelési maximuma 270 és 370 nm között található (6. ábra).

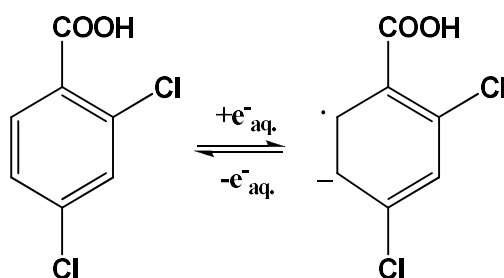


6. ábra. A 2,4D molekula fényelnyelési spektruma különböző időpillanatokban.

	hidratált elektron
k_1	$> 1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
k_2	$1,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
ϵ_{270}	$6420 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$

4. táblázat. hidratált elektron és 2,4D reakciójában keletkező köztitermék jellemzői.

A hidroxilgyök reakciója során tapasztalhoz képest itt (a nagyobb koncentrációnak köszönhetően) sokkal jobban láthatók a 300 nm fölötti jellegzetes elnyelési maximumok, amelyek a ciklohexadienil gyök jelenlétére utalnak. A hidratált elektron nagy valószínűséggel az aromás gyűrűt támadja meg. Az elektronbefogáskor keletkező anion H^+ felvételével protonálódik. A reakció a következő egyenlettel írható le:



7. ábra. A 2,4D reakciója hidratált elektronnal.

Hivatkozások

- [1] Hardy, J., 2000. Agent Orange, <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/245t/245tv/welcome.htm> (2008.09.28.)
- [2] Wojnárovits, L., Takács, E., Dajka, K., Emmi, S.S., Russo, M., D'Angelantonio, M., 2004. Radiat. Phys. Chem. 69, 217
- [3] Swallow, A.J., 1982. The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis (Szerk. Baxendale, J.H., és Busi, F., Reidel, Dodrecht)
- [4] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A., 1988. J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513.
- [5] Wojnárovits, L., Takács, E., 2008. Radiat. Phys. Chem. 77, 225.

Hidroxilgyökfogó vegyületek hatásának vizsgálata a [¹⁸F]FDG radiogyógyszer stabilitására

Svidró Márk*, Pótári Norbert, Mikecz Pál, Galuska László, Jósai István

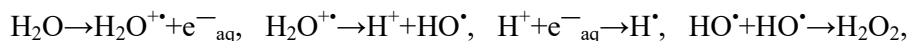
Debreceni Egyetem, Orvos- és Egészségtudományi Centrum, Nukleáris Medicina Intézet
4032 Debrecen, Nagyerdei krt. 98.

Abstract

In this study we clarified the effect of selective scavengers of hydroxyl radicals and hydrated electrons on the stability of [¹⁸F]FDG. We found that selective hydroxyl radical scavengers are the most effective stabilizers for [¹⁸F]FDG. Additionally, the much higher the rate constant of the reaction of the stabilizer with OH• the more effective it for stabilizing [¹⁸F]FDG. Hydroxyl radical scavengers like glucose, thiamine and methionine were effectively used in stabilization of [¹⁸F]FDG. The radiochemical purity of samples treated with these compounds decreased only with 1,5% at the end of the examination. Among the examined stabilizers glucose could be ideal, as it meets the above mentioned requirements and there is no need for a new analytical method for its quantification during the quality control of the radioactive drug, since the HPLC method recommended by the Ph. Eur. 6.2 for the determination of radiochemical purity of [¹⁸F]FDG can be used for this purpose.

Bevezetés

A 2-[¹⁸F]Fluoro-2-dezoxi-D-glükóz, más néven [¹⁸F]FDG, a leggyakrabban használt radiogyógyszer, a rohamosan fejlődő képalkotó eljárás: a Pozitron Emissziós Tomográfia (PET) esetében. Túlnyomó részben az onkológiai és neurológiai esetek diagnosztizálására használatos PET vizsgálatok száma az utóbbi időkben jelentősen megnöttek. 2005-ben 1,2 millió vizsgálatot hajtottak végre világszerte, de becslések szerint ez az érték 2012-re elérheti a 4,4 milliót is. Napjainkban egy gyártási tétel során akár 200GBq aktivitásnak megfelelő [¹⁸F]FDG-t állítanak elő. Régebben ez az érték csupán 10-15GBq volt szintézisenként. Tekintve a megnövekedett [¹⁸F]FDG igényeket és figyelembe véve a gazdasági szempontokat, egy gyártásból igyekeznek minél nagyobb aktivitást kapni. Ennek velejárója az, hogy a [¹⁸F]FDG készítmény aktivitás koncentrációja jelentősen megnő és elérheti a 10-15GBq/ml értéket. Ilyen esetben fokozódik a [¹⁸F]FDG radiolitikus bomlása, amit a víz radiolízise során keletkezett aktív részecskék váltanak ki, mint például a hidroxilgyök és a hidratált elektron. Az OH• erős oxidálószer és előidézi a [¹⁸F]FDG molekula bomlását, a hidratált elektron pedig kiszorítja belőle a ¹⁸F atomot. Így fordulhat elő, hogy a hatóanyag aránya a készítményben idővel csökken, a szabad ¹⁸F-ioné pedig nő. Ez egy nem kívánt jelenség, hiszen ezzel romlik a készítmény radiokémiai tisztasága és csökken a felhasználhatósági ideje. A radiolízis visszaszorítására különböző stabilizátorokat alkalmaznak. Ezek döntően redukálószeresek, amelyek semlegesítik a víz radiolízise során keletkezett szabad gyököket. Ez utóbbiak keletkezése az alábbi reakcióegyenletek alapján történik:



Az irodalomban több utalás van a [¹⁸F]FDG stabilizálására vonatkozóan. Fawdry, munkája során redukálószereseket alkalmazott erre a célra. Tapasztalatai szerint a stabilizátorok mennyiségének növelése pozitívan hat a stabilitásra. Így, például az aszkorbinsav esetében megfigyelte, hogy 11GBq/ml aktivitás-koncentrációnál 2mg/ml mellett az aszkorbinsav javított a [¹⁸F]FDG radiokémiai tisztaságán, a szabad ¹⁸F arány 6,5% volt. További javulás figyelhető meg az aszkorbinsav koncentrációjának növelésével. 10mg/ml aszkorbinsav

koncentrációnál 14 óra eltelte után csupán 1,5% volt a szabad ^{18}F arány, ami már jóval alatta van a megengedett 5% értéknek. A nitrit esetében azt tapasztalta, hogy amíg 10,5GBq/ml aktivitás koncentrációnál 14 óra eltelte után a referencia minta szabad ^{18}F aránya 7% volt, addig az 1mg/ml, illetve 3mg/ml nitrit koncentrációjú minta csupán 2% és 1,5% szabad ^{18}F arányt mutatott. Az etanollal végzett kísérletek során, Fawdry azt figyelte meg, hogy 11,4GBq/ml aktivitás koncentrációnál, a mintához adott 0,1% etanol nem vált ki stabilizáló hatást. A minta összeállítása után 14 órával 9% feletti volt a szabad ^{18}F aránya az etanollal kezelt mintában, míg a referencia mintában csupán 8% volt ez az érték.¹ Ezzel szemben Jacobson és munkatársai úgy találták, hogy az etanol hatékonyan stabilizálja a ^{18}F FDG-t. A 6,7GBq/ml koncentrációjú minták etanol tartalmát 0,11%, illetve 0,13% értékre állították be. 10 óra elteltével a 0,11%-os etanol tartalmú minta szabad ^{18}F aránya 3,9% volt, a 0,13% etanol tartalom mellett pedig 4,8%.² Fawdry azt is bizonyította, hogy a hidrogén-peroxid, ami a víz radiolízise során közvetve keletkezik, kiváltja a ^{18}F FDG bomlását. Ezt a következtetést arra alapozza, hogy amíg 14 óra elteltével 12,6GBq/ml koncentrációnál a kezeletlen minta szabad ^{18}F aránya 7,5% volt, addig az 5mg/ml hidrogén-peroxidot tartalmazó minta szabad ^{18}F aránya elérte a 9,5%-os értéket.¹

Fukumura és munkatársai azt tapasztalták, hogy a ^{11}C -el jelzett molekulák esetében voltak olyak, amelyek önmagukban ellenállóak voltak a radiolízissel szemben. Egyeseket szelektív hidroxilgyökfogó anyagok stabilizáltak, míg mások esetében a szelektív hidratált elektron befogók bizonyultak hatásosnak. A ^{11}C -el jelzett molekulák egy csoportja esetében pedig azt tapasztalták, hogy a hidroxilgyököt és a hidratált elektronokat egyaránt semlegesítő anyagok a leghatékonyabbak a stabilizálásukra.³

Célkitűzések

A ^{18}F FDG radiolízisének visszaszorítása és a radiógyógyszer stabilizálása érdekében három fő célt tűztünk ki magunk elé:

1. A hatékony stabilizátorok kiválasztása érdekében, egy szempont rendszert kívántunk felállítani. Ennek érdekében kísérleti úton próbáltunk meg kapcsolatot találni az anyagok gyökfogó sajátságai és stabilizáló hatásuk között.
2. Második célunk az volt, hogy megállapítsuk az előbbi szempontok alapján kiválasztott, de eddig még nem vizsgált anyagok stabilizáló hatását a ^{18}F FDG-re.
3. Végül az általunk megvizsgált anyagok közül szerettük volna kiválasztani azt az optimális stabilizátort, ami az FDG gyártás végeztével felhasználható a gyógyszer formulálás során. Ezzel egy olyan gyógyszerösszetételt kaphatunk, amivel a ^{18}F FDG magas aktivitás-koncentráció mellett is megőrzi radiokémiai tisztaságának jelentős részét a lejárati idő végéig.

Kísérleti rész

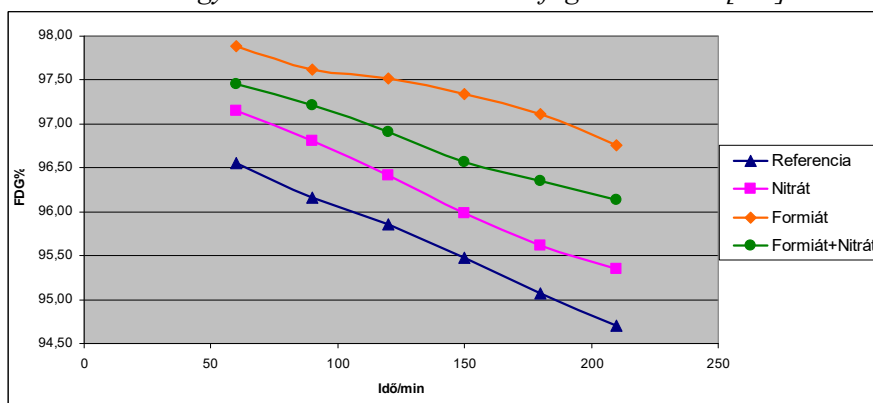
A stabilitási vizsgálatok során az aktív mintákhoz megfelelő mennyiségű stabilizátort tettünk. Munkánk során a Sigma és Spektrum 3-D által forgalmazott anyagokat használtuk fel, minden további tisztítás nélkül. A minták aktivitás koncentrációi megközelítőleg 2GBq/ml, a stabilizátorok koncentrációja pedig 50mmol/l volt minden esetben. A vizsgálati oldatokat szobahőmérsékleten tároltuk és megfelelő időközönként mintát vettünk belőlük. A minták radiokémiai tisztaságát radio-TLC módszerrel határoztuk meg: 95/5V/V% acetonitril/víz eluálószerrel fejlesztettük ki a TLC lapokat (TLC szilika gél 60). A radiokémiai tisztaságot a kapott kromatogramokon megjelenő csúcsok százalékos arányából határoztuk meg. Retenciós faktorok: ^{18}F $R_f=0$, ^{18}F FDG $R_f=0,45$ Acetil- ^{18}F FDG $R_f=0,65$.

Az eredmények értékelése

Munkánk során először azt vizsgáltuk meg, hogy milyen hatással vannak a szelektív $\text{OH}^\bullet$ és hidratált elektron befogók a ^{18}F FDG stabilitására. Ennek érdekében kálium-nitráttal

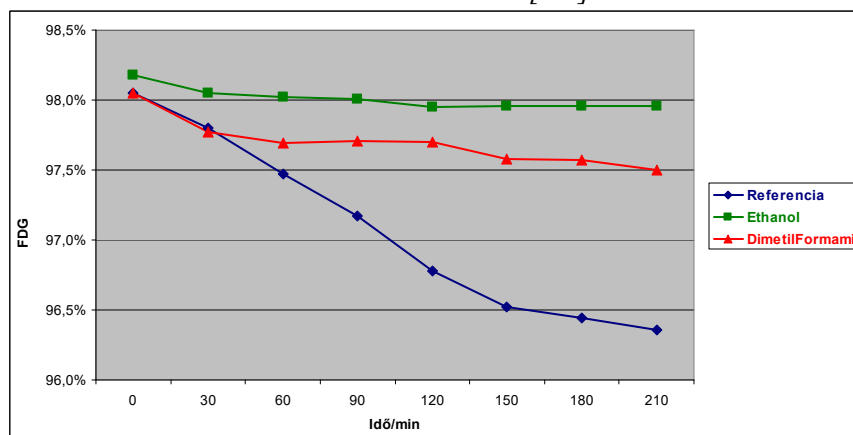
($k_{OH}=5 \cdot 10^5 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{eq}=1,1 \cdot 10^6 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) és ammónium-formiáttal ($k_{OH}=2,7 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{eq}=10^6 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) kezeltük az aktív mintákat (1. ábra). A KNO_3 esetében, ami szelektív hidratált elektron befogó, megfigyelhető, hogy 210 perc eltelte után 95,35%-os volt a minta $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ aránya, ezzel szemben a referencia minta radiokémiai tisztasága csupán 94,7%-nak adódott. A minta, amit formiáttal kezeltünk (szelektív hidroxilgyökbefogó) 96,76%-os tisztaságú volt. Következésképpen, a hidroxilgyök és a hidratált elektronok egyaránt előidézik a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ bomlását és ezen részecskéket szelektíven befogó anyagok stabilizálják a radioaktív gyógyszert. Ugyanakkor, ha a mintához a nitrát és a formiát 1:1 arányú keverékét adtuk, amivel olyan anyag hatását szimuláltuk, ami egyaránt jó hidroxilgyök és jó hidratált elektron befogó, azt tapasztaltuk, hogy a nitrát és a formiát stabilitásra gyakorolt jótékony hatása nem adódott össze. Az így kezelt minta 96,13%-os radiokémiai tisztasága, nagyobb, mint a KNO_3 tartalmú mintáé, de elmarad a formiát tartalmú minta $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ arányától. Tehát a radiógyógyszer hatékony stabilizálására a szelektív $\text{OH}^\bullet$ befogókat érdemes inkább használni.

1. ábra: Szelektív hidroxilgyök és hidratált elektron befogók hatása a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ stabilitására



A következő kísérlettel meg szeretnénk erősíteni azt a következtetésünket, miszerint a szelektív hidroxilgyökbefogó anyagok a leghatékonyabbak a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ stabilizálására. Ennek érdekében az aktív mintákat etanollal ($k_{OH}=1,1 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{eq} \gg 10^5 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) és dimetilformamiddal (DMF) ($k_{OH}=1,1 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{eq}=4,6 \cdot 10^8 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) kezeltük. Azért esett a választásunk erre a két anyagra, mert a hidroxilgyökkel lejátszódó reakciójuk sebességi állandója ugyanaz, viszont a hidratált elektronokkal a DMF hatékonyabban reagál. Következésképpen, ha az etanol bizonyul jobb stabilizátornak, akkor elmondhatjuk, hogy helytálló az előző állításunk, miszerint a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ stabilizálására legalkalmasabbak a szelektív hidroxilgyökbefogó anyagok.

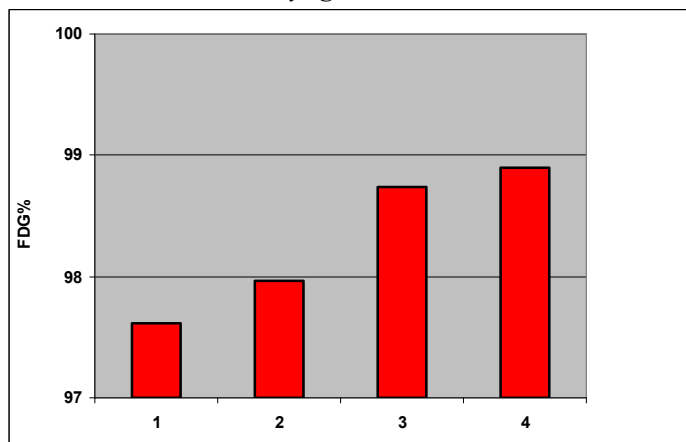
2. ábra: Az etanol és a DMF hatása a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ stabilitására



A stabilitási vizsgálatok eredményét a 2. ábrán tüntettük fel. Látható, hogy 210 perc eltelte után, míg az etanollal kezelt minta radiokémiai tisztasága 97,96%, addig a DMF tartalmú minta [^{18}F]FDG aránya csupán 97,50%. Tehát az [^{18}F]FDG stabilizálására valóban az a legmegfelelőbb anyag, amelyik szelektív hidroxil-gyökbefogó tulajdonságokkal rendelkezik.

A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy a stabilizátorok és a hidroxilgyök reakciójának sebességi állandója, valamint az anyagok stabilizáló hatása között milyen kapcsolat van. Ennek érdekében az acetát, az etanol és a jodid hatását tanulmányoztuk a [^{18}F]FDG stabilizására, amelyek szelektív hidroxilgyökfogók, de k_{OH} értékük különbözik. Eredményeinket a 3. ábrán szemleltettük. Ezek szerint a sebességi állandó növekedésével arányosan nő az adott vegyület stabilizáló hatása, hiszen amíg például az $5,3 \cdot 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ k_{OH} értékű nátrium-acetáttal kezelt minta radiokémiai tisztasága 97,96 % volt, addig az $1,1 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ k_{OH} állandóval rendelkező kálium-jodid hatására a minta [^{18}F]FDG tartalma 98,9%-nak bizonyult.

3. ábra: A k_{OH} állandó és az anyagok stabilizáló hatása közötti kapcsolat



1-Referencia

2-Nátrium-acetát ($k_{\text{OH}}=5,3 \cdot 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{\text{eq}} < 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

3-Etanol ($k_{\text{OH}}=1,1 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{\text{eq}} < 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

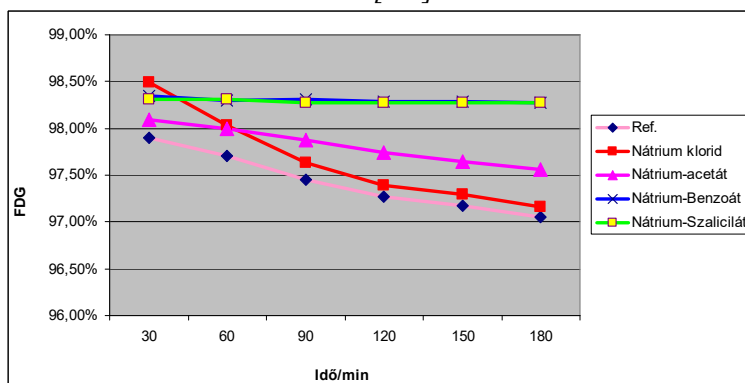
4-Kálium-jodid ($k_{\text{OH}}=1,1 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$; $k_{\text{eq}} < 2,4 \cdot 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Az eddigi eredményekre támaszkodva elmondható, hogy a [^{18}F]FDG stabilizálása során olyan anyagokat célszerű választani, amelyek szelektív hidroxilgyökbefogó tulajdonságokkal rendelkeznek, emellett minél nagyobb kell, hogy legyen a vegyület és a hidroxilgyök között lejátszódó reakció sebességi állandója. Továbbá a stabilizátorok természetesen nem szabad, hogy mérgezőek legyenek és a lehetőségekhez képest nagyobb mennyiségekben érdemes használni. Ezeket a szempontokat figyelembe véve kiválasztottunk az aminosavak, sók, szénhidrátok és B vitaminok közül egynéhány képviselőt, amelyek hatékony stabilizátorai lehetnek a radioaktív gyógyszernek, és megvizsgáltuk, hogyan befolyásolják a [^{18}F]FDG radiokémiai tisztaságának változását.

A vizsgált sók esetében a nátrium-szalicilátra ($k_{\text{OH}}=2 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=1,0 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a nátrium-benzoátra ($k_{\text{OH}}=1,2 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=3 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), a nátrium-acetátra ($k_{\text{OH}}=1 \cdot 10^8 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=1,1 \cdot 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) és a nátrium-kloridra ($k_{\text{OH}}=3,0 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{eq}} < 1,0 \cdot 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) esett a választásunk. A szalicilát, illetve a benzoát ugyan nem szelektív hidroxilgyökbefogók, de meglehetősen nagy a k_{OH} értékük ahhoz, hogy hatékonyan stabilizálják az aktív mintát. S valóban, számításainknak megfelelően a szalicilát és a benzoát tartalmú minták radiokémiai tisztasága alig csökken 0,15%-al a kiindulási értékhez képest a vizsgálat időtartama alatt

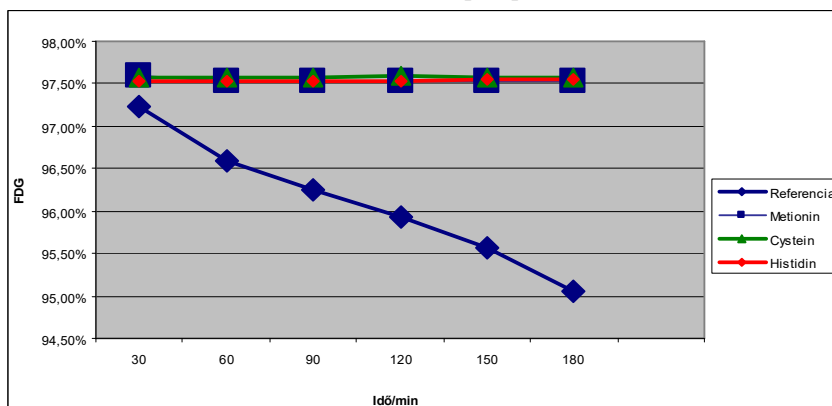
(4. ábra). Viszont a nátrium-klorid esetében, annak ellenére, hogy szelektív hidroxilgyökfogó, nem tapasztaltunk jelentős stabilizáló hatást, feltehetően azért, mert a Cl^- és az $\text{OH}^\cdot$ kölcsönhatásából $\text{HClO}^\cdot$ keletkezik, ami kiváltja a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ további bomlását. A nátrium-acetát pedig tekintettel arra, hogy kisebb k_{OH} értékkel rendelkezik, mint a benzoát és a szalicilát, így a várakozásnak megfelelően gyengébb stabilizáló hatást fejt ki a két utóbbi sóhoz képest.

4. ábra: Sók hatása a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ stabilitására



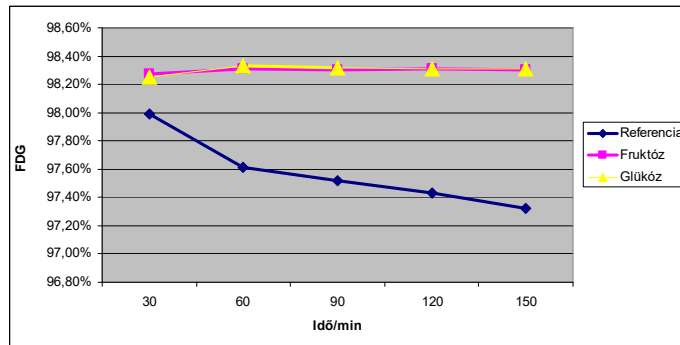
Az aminosavak esetében a metionin ($k_{\text{OH}}=7,4 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=4,5 \cdot 10^7 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$), a hisztidin ($k_{\text{OH}}=4,8 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=6,0 \cdot 10^7 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) és a cisztein ($k_{\text{OH}}=4,7 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=8,5 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) stabilizáló hatását vizsgáltuk. A szelektív hidroxilgyökfogó metionin és a hisztidin tartalmú minták radiokémiai tisztasága a mintavételi pontoknál majdnem teljesen megegyezik, mivel nagyon közeli a k_{OH} értékük. Ugyanakkor a ciszteinnel kezelt minták esetében is az előbbiekhöz közeli értékeket kaptunk, annak ellenére, hogy ez a vegyület nem szelektív $\text{OH}^\cdot$ fogó. Ez valószínűleg annak tudható be, hogy a cisztein k_{OH} értéke egy nagyságrenddel nagyobb, mint a másik két vizsgált aminosav esetében. Az 5. ábrán jól látható, hogy a vizsgált három aminosav kitűnően stabilizálja a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$, hiszen a minták radiokémiai tisztasága alig változik.

5. ábra: Az aminosavak hatása a $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ stabilitására



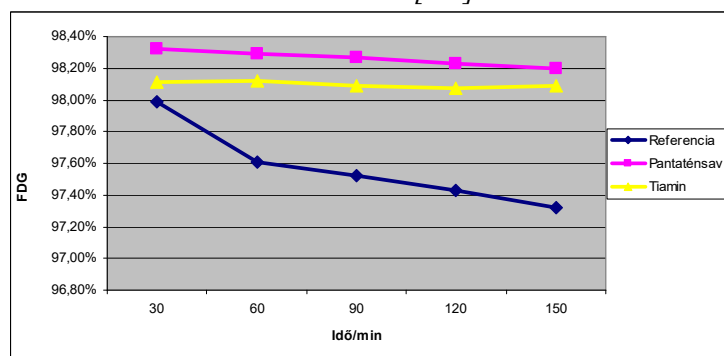
A glükóz ($k_{\text{OH}}=1,5 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=4,0 \cdot 10^6 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) és a fruktóz ($k_{\text{OH}}=1,6 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=4,0 \cdot 10^6 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) szelektív hidroxilgyökfogó anyagok. Mindketten kitűnő stabilizáló hatást mutattak vizsgálataink során. A szénhidrátokkal kezelt minták $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ aránya teljesen változatlan maradt, azaz a készítmény radiokémiai tisztasága állandó maradt (6. ábra).

6. ábra: A szénhidrátok hatása a [^{18}F]FDG stabilitására



A B vitaminok közül a pantoténsav ($k_{\text{OH}}=4,5 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=1,2 \cdot 10^8 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) és a tiamin ($k_{\text{OH}}=3,2 \cdot 10^9 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$, $k_{\text{eq}}=3,4 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}$) stabilizáló hatását vizsgáltuk meg (7. ábra). A két anyaggal kezelt minta radiokémiai tisztasága alig csökkent, tehát ezek a B vitaminok hatékonyan stabilizálják a készítményt. Ugyanakkor megfigyelhető, hogy a pantoténsav esetében nagyobb [^{18}F]FDG arányt kaptunk, ami azzal magyarázható, hogy kisebb a k_{eq} értéke, mint a tiaminnak.

7. ábra: B vitaminok hatása a [^{18}F]FDG stabilitására



Összefoglalás

Munkánk során a hidroxilgyökfogó vegyületek hatását tanulmányoztuk a [^{18}F]FDG radioaktív készítmény stabilitására. Eredményeink alapján kijelenthető, hogy a radiógyógyszer hatékony stabilizálásához olyan anyagokat célszerű választani, amelyek szelektív hidroxilgyökfogók, emellett a vegyület és az $\text{OH}\cdot$ közötti reakció sebességi állandója a lehető legmagasabb értékű kell, hogy legyen. Ennek a kiválasztási szempontrendszernek köszönhetően olyan anyagokat választottunk a sók, aminosavak, szénhidrátok és B vitaminok közül, amelyek hatékonyan stabilizálják a radioaktív készítményt. A vizsgált anyagok közül a glükóz tűnhet ideálisnak, mivel megfelel a fent említett kitérítéseknek, továbbá nagy előnye, mennyiségi meghatározásához nem kell egy új vizsgálatot elvégezni a készítmény minőségellenőrzése során, mivel az [^{18}F]FDG radiokémiai tisztaságának megállapítására alkalmazott HPLC módszerrel (Ph. Eur.6.2) meg lehet oldani ezt a feladatot.

4. Irodalmi hivatkozások

1. R.M. Fawdry, *Applied Radiation and Isotopes* 65 (2007) 1193–1201
2. M. S. Jacobson, H. R. Dankwart, D. W. Mahoney, *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009) 990–995
3. T. Fukumura, R. Nakaoa, M. Yamaguchic, K. Suzuki, *Applied Radiation and Isotopes* 61 (2004) 1279–1287

**2010. október 21.,
csütörtök**

további előadások

Sr-89 és Sr-90 együttes meghatározása tej mintákból

Groska Judit, Molnár Zsuzsa, Bokori Edit, Vajda Nóra

RadAnal Kft.

A Sr-89 és Sr-90 egyaránt hasadási termék, így atomerőművi balesetek vagy nukleáris robbantások során kikerülhet a természetbe. A radiostroncium a kalciumhoz hasonlóan viselkedik kémiaiilag, így az inkorporáció útja a szennyezett talaj, az azon élő növények, majd a tehéntejen át az emberi szervezet. Ezért a tej vizsgálatával az adott környezet monitorozható és megfelelő intézkedésekkel az emberi inkorporáció elkerülhető. Vészhelyzetben a sürgős beavakozásokhoz gyors elemzésekre van szükség, így a vizsgálatok idejét csökkenteni igyekszünk.

Mind a Sr-89, a Sr-90 és annak leánya, az Y-90 tisztán béta-bomló nuklidok, így elemzésükhöz kémiai elválasztás szükséges. A minta feltárásához szokásos eljárás a tej szárítása, hamvasztása és savas oldása, ám ennek időigénye miatt néhány módszer ioncserélő gyantát használ fel előkészítő lépésként. Laboratóriumunkban tej hamu mintákat oldottunk, majd a Sr elválasztását Sr-specifikus gyantával (4,4'(5')-di-terc-butilciklohexano-18-korona-6-éter), az Y szelektív megkötését pedig egy új extrakciós kromatográfiás anyaggal, a DGA (N,N,N',N'-tetra-n-oktil-diglikolamid) gyantával végeztük. A forrásokat először Cserenkov számlálással, majd folyadék szcintillációs spektrometriával (LSC) mértük. A fent említett radionuklidok béta-spektruma átfedő, ezért az aktivitások meghatározására több különböző megoldás is született. Előadásomban bemutatom a laboratóriumunk által alkalmazott módszert, és a különböző számítási lehetőségeket hasonlítom össze pontosságuk, precizitásuk és érzékenységük alapján.

Kloroplasztisz vasszorbódásának vizsgálata ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia segítségével

Kovács Krisztina¹, Solti Ádám², Sárvári Éva², Fodor Ferenc², Kuzmann Ernő³, Vértés Attila¹

¹ELTE Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék, Magkémiai Laboratórium

²ELTE Növényélettani és Molekuláris Növénybiológiai Tanszék

³MTA Kémiai Kutatóközpont, Magkémiai Laboratórium

A növényi sejten belül a vas legnagyobb mennyiségben a kloroplasztiszokban és a mitokondriumokban fordul elő. Ezek az organellek a növény összes vastartalmának mintegy 80 %-át tartalmazzák. A vas jelenléte a kloroplasztiszokban elengedhetetlen a klorofilok és vas-kén komplexek szintéziséhez, a megfelelő sejtműködéshez és a fotoszintetikus rendszer felépüléséhez. Vas hiányában erőteljes vasklorózis alakul ki, melynek hatására a fotoszintetikus elektrontranszport lánc aktivitása csökken. Fontossága ellenére a vas kloroplasztiszba történő szorbódásáról és a kloroplasztiszokban történő tárolásáról igen keveset tudunk. Eddig egyetlen fehérjét azonosítottak, mely valószínűleg a vas szorbódásáért felelős, de pontos működési mechanizmusa ennek sem ismert.

Ebből adódóan, izolált intakt kloroplasztiszok vasszorbódását vizsgáltuk ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópia segítségével. Mivel eddigi ismereteink szerint egyes nehézfém ionok (pl. Cd^{2+} , Zn^{2+}) is jelentősen befolyásolják a növények vasszorbódását, megvizsgáltuk a kloroplasztiszok vasszorbódását ezen nehézfém-ionok jelenlétében is.

10 μM -os $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrát ill. $^{56}\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrát oldatban nevelt cukorrépa (*Beta vulgaris* cv. Orbis) növények leveléből izoláltuk az intakt kloroplasztiszokat. A $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}$ -citráton nevelt növényekből származó mintát további kezelés nélkül folyékony nitrogénben lefagyasztottuk. A $^{56}\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrát oldatban nevelt növényekből származó kloroplasztiszokat a fagyasztás előtt puffertolt közegben ($\text{pH}=7,0$), 100 μM -os $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrát oldatban 30 percig fényen inkubáltuk, majd az inkubáló oldattól centrifugálással elválasztottuk.

A megfagyasztott minták Mössbauer-spektrumait 80 K hőmérsékleten vettük fel. Az inkubációs oldat és a kloroplasztiszok vastartalmát spektrofotometriás módszerrel, szolubilizációs feltárás és aszkorbinsavas redukció után Fe^{II} -BPDS (vas(II)-batofenentrolin diszulfonát) komplex formájában határoztuk meg.

A kloroplasztiszokba felvett vas mennyiségének mérése alapján megállapítható, hogy a Zn^{2+} és Cd^{2+} ionok serkentik a vasszorbódást. A Mössbauer spektrumok alapján az inkubáció nélküli mintákban a felvett vas egésze Fe_4S_4 típusú vas-kén proteinek és/vagy citokrómok formájában van jelen. Az inkubáció hatására a vas-kén proteinek mellett minden esetben egy nagyspinű Fe^{3+} komponens jelenik meg, mely Fe^{III} -OOC-R komplexként azonosítható (pl. Fe^{III} -citrát). Vas-oxi-hidroxid típusú vegyületek egyik mintában sem azonosíthatók.

Remediált uránbánya környékén termesztett dohányminták Po-210 koncentrációja

Máté Borbála, Csordás Anita, Horváth Mária, Somlai János, Kovács Tibor

Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

Az elhagyott, remediált urán-, illetve egyéb bányák közelében a természetes eredetű radionuklidok feldúsulására, kimosódására lehet számítani. A Po-210, illetve az anyaeleme a Pb-210 viszonylag jól migráló izotópok, megfelelő indikátornövény vizsgálatával feldúsulásuk, kimosódásuk nyomon követhető.

A Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében több éve folynak dohány termesztési kísérletek a mecseki remediált uránbánya területén és közelében. A dohány magas polónium- és ólom-koncentrációját egyes kutatók szerint a talaj valamint az alkalmazott foszfát műtrágyák magas polónium-koncentrációja okozza. Más elmélet szerint a különböző radionuklidokat tartalmazó aeroszolok a levélfelületre adszorbeálódnak, melynek mértékét megnöveli a dohánynövény hosszú tenyészideje, illetve az, hogy a leveleken lévő szőrök miatt nagy az adszorpció felületet.

Ebben a munkában az elmúlt 7 évben termesztett dohánynövények és talajminták Po-210 koncentrációját vizsgáltuk.

A Po-210 meghatározásához félvezető PIPS detektoros alfa-spektrometriát alkalmaztunk, az alfa-forrásokat spontán depozícióval készítettük.

A mérések során a dohány és talajminták Po-210 tartalma széles határok között változott (10,04 – 22 000 mBq/g).

A mérési eredmények alapján a dohányban elsősorban a levelek és a talajjal érintkező gyökérzet tartalmaz nagyobb mennyiségű polóniumot. A növények polónium tartalma összefüggésben van a talaj polónium-koncentrációjával, így aktivitás-koncentrációjának mérése a kismértékű kioldódás nyomon követésére is alkalmas.

A mentességi és felszabadítási szintek új rendszerének radiokémiai vonatkozásai

Zagyvai Péter¹, Török Szabina¹, Osán János¹, Osváth Szabolcs², Balla Márta²

¹ KFKI Atomenergiakutató Intézet

² BME Nukleáris Technikai Intézet

Valószínűleg még ebben az évben végleges formát kap a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség új sugárvédelmi alapszabályzata, amely a 2007-ben kiadott 103. sorszámú ICRP-ajánláscsomagra épül. Ez lesz az első átfogó NAÜ-anyag, amely - elfogadva az Európai Unió sugárvédelmi ajánlásaiban (RP#113, RP#122) már több éve megjelent új koncepciót – eltérő vonatkoztatási szinteket kíván alkalmazni a kis- és a nagy mennyiségben keletkező radioaktív hulladéokra. A mentességi, illetve felszabadítási szintek egyaránt a jelenleg 10 $\mu\text{Sv}/\text{év}$ nagyságrendűnek elfogadott „elhanyagolható dózishoz” kapcsolódnak. Az 1 tonnánál nagyobb mennyiségű radioaktívan szennyezett anyagok (pl. egy nukleáris reaktor leszerelése során keletkező építési törmelék és fémhulladék) felszabadításához, azaz nem radioaktív hulladékként történő kezeléséhez rendelhető *felszabadítási szintek* (aktivitáskoncentrációk) általában 1 – 3 nagyságrenddel kisebbek, mint az eddig hatósági eljárásokban alkalmazott, a vonatkozó magyar jogszabályban is megadott *mentességi szintek*.

Az új koncepció hazai bevezetésére való felkészülésnek fontos része kell, hogy legyen azoknak a radioanalitikai eljárásoknak a kiválasztása, amelyekkel az akkreditált laboratóriumok elegendő pontossággal végezhetik el nagyszámú minta lehetőleg gyors vizsgálatát. Az „elegendő pontosság” esetünkben azt jelenti, hogy a módszer kimutatási érzékenysége legalább egy nagyságrenddel kedvezőbb legyen, mint az adott felszabadítási aktivitáskoncentráció.

A radioaktív hulladékok analízisében már hosszabb ideje alkalmazzák a „kulcsnuklid – nehezen mérhető nuklid (KN – DTM)” felosztást a vizsgálandó radionuklidokra. Míg az előző csoportba az intenzív, közepes- vagy nagyenergiájú gammavonalakat emittáló radioizotópok sorolhatók, az utóbbiak között tiszta alfa-, béta-sugárzó és elektronbefogással bomló, legfeljebb kis intenzitású gammafotonokat, vagy kisenergiájú röntgensugárzást kibocsátó nuklidokat találunk. Két további lényeges követelmény, hogy a pár mindkét tagja elegendően hosszú felezési idejű legyen, és viselkedésük se a kontamináció folyamatában, se a hulladék esetleges feldolgozása során ne legyen jelentősen különböző.

Előadásunkban –talán rendhagyó módon – most nem új mérési eredményekről kívánunk beszámolni, hanem fel kívánjuk hívni a szakma figyelmét e hamarosan jelentkező feladatokra, néhány, sugárzási és inkorporációs tulajdonságai miatt különös figyelmet érdemlő radionuklid példáját kissé részletesebben is bemutatva. Várhatóan fontos szerepe lesz a vizsgálatok megbízhatóságát illetően a kellőképpen reprezentatív mintavételezésnek, valamint a sajátos mátrixokra: a betontörmelékre és a rozsdamentes acél szerelvényekre optimalizált feltárási lépéseknek. A reaktorleszerelési projektekhez kapcsolódó felszabadítási eljárásokban az utóbbi évek nemzetközi tapasztalatai alapján fontosnak tekintett „DTM” nuklidok: ^3H , ^{14}C , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{55}Fe , ^{36}Cl , ^{41}Ca , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $^{93}\text{Zr}/^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{99}Tc , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, a szokásos kulcsnuklidok: ^{137}Cs (hasadási termékekhez), ^{60}Co , ^{152}Eu (beton és acél aktivációs szennyezéseihez).

Termolumineszcens doziméterek újabb alkalmazási lehetőségei

Mesterházy Dávid, Osvay Margit, Kovács András, Kelemen András

MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós u. 29-33.

A termolumineszcens dozimetria az egyik legjelentősebb alkalmazott dozimetriai módszer. Számos fejlesztés és kutatómunka eredményeként egyre szélesebb körben alkalmazzák őket nem csupán a személyi, de a környezeti és orvosi dozimetriában egyaránt. Eltérő tulajdonságaik lehetővé teszik komplex mérések kivitelezésére illetve kevert neutron-gamma terek mérésére is.

Az $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ TL dozimétereket nagy érzékenységük miatt széleskörűen alkalmazzák környezeti dozimetriai célokra. A nagy érzékenységű TL doziméterek egyik legfőbb tulajdonsága az információ-tároló képesség. Intézetünkben rendelkezésre áll egy alacsony háttérű karma, melynek segítségével az $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ doziméterek fading-jét (felejtés) kívántuk meghatározni.

Az említett doziméter típus nagy érzékenysége miatt alkalmas lehet nehezen mérhető anyagok meghatározására (pl. nukleáris anyagok). Vizsgálataink során dúsított urán minta közvetlen közelében mérhető dózisokat határoztunk meg.

Egy esetlegesen bekövetkező baleset után – ahol senki nem viselt dózismérőt – bizonyos anyagok alkalmasak lehetnek arra, hogy általuk dózisbecslést végezzünk. Munkánk során NaCl majd pedig mobiltelefonok SMD ellenállásainak TL tulajdonságait vizsgáltuk annak kiderítése végett, hogy ezek az anyagok baleseti dozimetriai célokra alkalmasak lehetnek-e.

Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer továbbfejlesztése porózus fémelektródok vizsgálatára i. Anionadszorpció vizsgálata polikristályos platinán

Berkesi Kata¹, Horváth Dávid¹, Varga Kálmán¹, Pintér Tamás²

¹Pannon Egyetem, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

kberkesi@gmail.com, namthar@gmail.com, vargakl@almos.vein.hu

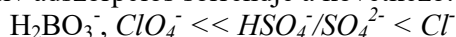
²Paksi Atomerőmű ZRt., Vegyészeti Főosztály, Paks

pinter@npp.hu

A kombinált radioizotópos nyomjelzéses és elektrokémiai ún. elektródsüllyesztéses módszer hatékonyan alkalmazható jól definiált poli és egykristály szerkezetű fémelektródok felületén az anyag és töltéstranszport folyamatok in-situ vizsgálatára. A módszer eredeti változatát azonban polírozott kompakt fémfelületek tanulmányozására dolgozták ki. Ez a tény nagymértékben korlátozza alkalmazhatóságát mind a vizsgálható jelzett specieszek, mind a ipari jelentőségű fémes szerkezeti anyagok vonatkozásában [1]. Például a jelenleg rendelkezésre álló eljárás nem alkalmas alacsony fajlagos aktivitású jelzett specieszek (³⁶Cl-tal jelzett Cl⁻ionok) szorpciós folyamatainak nyomon követésére, illetve a felületi többletkoncentráció (Γ) kvantitatív meghatározására sima, kis érdességi tényezőjű (γ<2) kompakt fémfelületeken. Mind az in-situ radioizotópos nyomjelzéses eljárás érzékenysége növelhető (azaz a kimutathatósági határ csökkenthető), mind vizsgálható rendszerek köre bővíthető, amennyiben a korábban kidolgozott mérés technikai alapelveket továbbfejlesztjük porózus, nagy érdességi tényezőjű (γ>10) kompakt fémelektródok vizsgálatára. A vázolt módszertani fejlesztés révén olyan - korábban in-situ nyomjelzés technikai eljárásokkal nem mérhető - folyamatokról nyerhetünk információt, mint a Cl⁻ionok feldúsulása a paksi atomerőmű primer hűtőkörében alkalmazott korrózióálló acélfelületeken.

Kutatási stratégiánk a következő időszakban az alábbiakban foglalható össze: (1) Az elektródsüllyesztéses módszer [1] alkalmazhatóságának (előnyök, és korlátok) tanulmányozása anionok (SO₄²⁻/HSO₄⁻, Cl⁻) specifikus adszorpciójának vizsgálata során sima, kis érdességi tényezőjű (γ<2) polikristályos platinán. (2) Porózus rétegekkel borított kompakt fémfelületek szorpciós sajátságainak in-situ radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatához szükséges elméleti alapok kidolgozása. (3) Az összefüggések validálása platinázott platina és magnetittel borított korrózióálló acélmintákon. Természetesen az alapelvek kiterjesztése és általánosítása révén a felületi többletkoncentráció kvantitatív meghatározása más porózus kompakt fémelektródokon is lehetővé válik.

Jelen munkánkban a (³⁵S-tel és ³⁶Cl-tal jelzett) szulfát- és kloridionok kompetitív adszorpciójával foglalkozunk Pt-elektrod felületén eltérő pH-jú (pH=1, pH=4,6) 0,1 mol dm⁻³ ClO₄⁻ alapelektrolitban. Kutatásaink során az anion adszorpciós folyamatok idő- és potenciálfüggése vonatkozásában hasonló eredményekhez jutottunk a korábban leírtakkal [1-2]. A kloridion rendkívül erősen kötődik a polikristályos platina felületén, azonban sima Pt-felületen nem áll rendelkezésre reprodukált Γ érték a kloridionok adszorpcióját tekintve. A vizsgált anionok relatív adszorpciós sorrendje a következő:



Felhasznált irodalom:

- [1] K. Varga et al. in Surface and Colloid Sci. (Ed. by E. Matijevic), Plenum, New York, Vol. 16 (2001) p. 341
[2] R. Buják, K. Varga: Electrochim. Acta 52(1), 332-341 (2006)

Marie Curie és a kémia éve

Vértes Attila

*Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Kémiai Intézet,
Analitikai Kémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.*

Az ENSZ Közgyűlés 63. ülészakán határozták el, hogy 2011 a Kémia Nemzetközi Éve lesz. Az ENSZ az események fő szervezőjeként az UNESCO-t, valamint az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Elméleti és Alkalmazott Kémiai Nemzetközi Unió) szervezetet jelölte meg.

A dátumválasztást az motiválta, hogy száz évvel korábban, 1911-ben Marie Curie-t tüntették ki a kémiai Nobel-díjjal. Ezt a díjat Ő akkor egyedül kapta, de nyolc évvel korábban, 1903-ban, férjének Pierre Curie-nek és Henri Becquerel-nek a társaságában fizikai Nobel-díjat is kapott. Ezzel Marie Curie két rekordot is tart: Ő az egyetlen nő, aki két Nobel-díjat kapott és az egyedüli tudós, akit kémiai és fizikai Nobel-díjjal is kitüntették.

Marie Curie két egyetemi diplomát is szerzett: fizikából és matematikából. Az egyetem elvégzése után fizikusként dolgozott és későbbi férje laboratóriumában mágneses jelenségekkel foglalkozott.

Érdekes körülmény, hogy a kémia éve egy fizikus-matematikus kitüntetéséhez kapcsolódik. Teljesen logikussá és világossá válik azonban az ENSZ döntése, ha megismerjük Marie Curie életútját és abban a kémia szerepét.

**2010. október 22.,
péntek**

A hazai Nukleáris Medicina helyzete és perspektívái a radiokémia tükrében

Galuska László

*Debreceni Egyetem OEC, Orvostudományi Kar, Nukleáris Medicina Intézet,
4032 Debrecen, Nagyerdei krt 98*

A Nukleáris Medicina (NM) indulását világszerte Hevesy György munkásságához kötik, hiszen felfedezte és kidolgozta azokat a máig érvényes elveket amelyek a radiofarmakon előállításához szükségesek. A radiofarmakon használat teszi a NM-t egyedi, mással össze nem téveszthető diszciplinává, amely az elméletileg végtelen számú radiofarmakon révén nyitott tudományterületnek, alkalmazott biokémiának tekinthető. Ezt azért kell hangsúlyozni, mert a különböző kiegészítő radiológiai leképező technikák (CT, MR) megjelenése a szakmában (PET-CT, SPECT-CT) megkívánja az alapvetően alkalmazott fizikának tekinthető és elsősorban az anatómia zártabb ismeretanyagát igénylő radiológiai módszerektől való megkülönböztetést. Vagyis radiofarmakon nélkül nincs NM. Lehet bármilyen NM leképező rendszerünk, az önmagában használhatatlan, míg a radiológiai vizsgálatokat már a pusztá készülék birtokában is el lehet végezni.

Az előadás összefoglalóan bemutatja és jellemzi a hazai NM egy fotonos izotópokkal jelzett diagnosztikai, és terápiás radiofarmakon felhasználó munkahelyeinek és eszközeinek orvos szakmai helyzetét. A hazánkban betegellátással foglalkozó 40-45 NM munkahelyen évente átlagosan mintegy 150 ezer humán NM vizsgálat történik. Ugyanakkor éppen a korszerűnek számító, speciálisabb radiofarmakonokat igénylő vizsgálatok száma igen kevés ha európai összehasonlítást végzünk. Az előadás vázlatosan bemutatja az évente közel 10 ezer beteget vizsgáló „kétfotonos” PET technikát alkalmazó centrumokat, betegellátásban használt radiofarmakon palettájukat. Végezetül az irodalom és hazai tapasztalatok alapján ismerteti a szerző véleményét a két NM technikára vonatkozó radiofarmakon fejlesztési igényekről és lehetőségekről.

Tumoros kisállat modellek *in vivo* vizsgálata MiniPET-II kamerával

Trencsényi György¹, Lajtos Imre¹, P. Szabó Judit¹, Miklovicz Tünde¹, Balkay László¹,
Emri Miklós¹, Kertai Pál², Mikecz Pál¹, Galuska László¹ és Márián Teréz¹

¹Nukleáris Medicina Intézet, ²Megelőző Orvostani Intézet, Debreceni Egyetem, Orvos és
Egészségtudományi Centrum, Debrecen

Bevezetés: Korábbi vizsgálatok kimutatták, hogy a daganatos sejtek szénhidrát és aminosav anyagcseréje fokozott intenzitású. Ismert, hogy a ¹⁸FDG felvétel, a facilitatív glükóz transzporterek expressziója és a malignitás között összefüggés van. Ismert az is, hogy a ¹¹C-metionin az élő szervezet aminosav transzportjának, fehérjeszintézisének vizsgálatára kiválóan alkalmas. A daganatos sejtekre, tumorokra megnövekedett aminosav felvétel és fehérjeszintézis jellemző. Vizsgálatainkban MiniPET-II és azt alátámasztandó autoradiográfiás és szervi-megoszlásos vizsgálatokkal azt kívántuk bizonyítani, hogy a kísérleti állatokba ültetett daganatos sejtek növekedése, valamint áttétképzése radiofarmakonok, valamint modern képalkotó eljárások felhasználásával nyomon követhető.

Módszerek: A tumorokat egérbe (subcutan) és patkányba (vesetok alá történő beültetéssel) injektált daganatos sejtekkel hoztuk létre. A tumorok sejttypustól függően 1-3 hét alatt PET vizsgálatra alkalmas méretekre fejlődtek. A daganatos állatok ¹⁸FDG-t, ¹¹C-metionin-t kaptak intravénásan. A primer tumorok és metastasisok fejlődését, lokalizációját egy saját fejlesztésű, 12, LYSO kristályokat tartalmazó detektormodulból álló MiniPET-II kamerával vizsgáltuk. A MiniPET-II felvételeket a BrainCAD szoftverrel értékeltük ki. Az autoradiographiás vizsgálatokhoz Leica cryomacrotom segítségével 60µm vastagságú szagittális metszeteket készítettünk. A phosphorimage-analízist az ImageQuantTM szoftver segítségével végeztük el. A szervi-megoszlásos vizsgálatok során a szervekben akkumulálódott radiofarmakon felhalmozódását mértük.

Eredmények: A MiniPET-II felvételeken a hepatocarcinoma, mesoblastos nephroma és myelomonoblastos leukemia esetén a tumoros érintettségű szervek mutattak magas ¹⁸FDG és ¹¹C-metionin halmozást. Ezt alátámasztották az autoradiográfiás és szervi-megoszlásos kísérletek is, amelyek szerint a legnagyobb aktivitás a tumorokban, illetve metastasisokban volt mérhető (kontrollhoz, illetve a háttérhez képest 5-10-szeres radiofarmakon felvétel). A jelentős ¹⁸FDG halmozódás összefüggést mutatott a daganatos sejtek fokozott glükóz-transzporter expressziójával.

Következtetés: Kísérleteinkben ¹⁸FDG és ¹¹C-metionin tumor-diagnosztikai traccerekkel bebizonyítottuk, hogy a patkányok vesetokja alá implantált daganatsejtek a parathymicalis nyirokcsomókba adnak áttéteket, ami egy viszonylag izolált rendszer a metastasis-képződés tanulmányozására. Egér- és patkány modellrendszerek felhasználásával az 1 mm térbeli felbontású miniPET-II kamera hatékony segítséget jelent a gyógyszerfejlesztésben, valamint az *in vivo* molekuláris biológiai kutatásokban. Segítségével élő rendszereken vizsgálhatunk minden olyan fiziológiás és patológias folyamatot, amelyek nyomon követésére PET izotóppal jelölt molekulával rendelkezünk. A MiniPET-II tomográffal végzett *in vivo* képalkotó eljárások fontos szerepet tölthetnek be preklinikai és klinikai vizsgálatokban.

Nagy specifikus aktivitású ^{11}C izotóppal jelölt verapamil optimalizált előállítása

Németh Enikő, Miklovicz Tünde, P. Szabó Judit, Márián Teréz, Galuska László, Mikecz Pál

*Debreceni Egyetem, Orvos- és Egészségtudományi Centrum,
Nukleáris Medicina Intézet, Debrecen*

A PET vizsgálatokban felhasznált nyomjelző molekulákban gyakran alkalmazzák a ^{11}C izotópot. A szén az élő szervezet egyik legfontosabb alkotóeleme, a ^{11}C felezési ideje (20,4 min) pedig a humán vizsgálatok szempontjából előnyös. A jelölés az esetek túlnyomó részében metilezéssel történik a $[^{11}\text{C}]$ metil-jodid jelölő ágens segítségével. A receptor vizsgálatokhoz nagy specifikus aktivitású jelzett vegyületek szükségesek, hogy a farmakológiai hatások elkerülhetőek legyenek.

Ebben a munkánkban ^{11}C izotóppal jelölt verapamil előállítását tűztük ki célul, a legoptimálisabb paraméterek mellett, amely nagy tisztaságot és specifikus aktivitást feltételez. A verapamil kalcium antagonist, megakadályozza a Ca ionoknak a sejtmembránon történő beáramlását. Biológiai vizsgálatok során a Pgp pumpa jelenlétében fellépő multidrog rezisztencia vizsgálható vele.

A $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ magreakcióval előállított radionuklidból a GE által gyártott PETtrace MeI MicroLab szintézis modulját felhasználva $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ -ot állítottunk elő, ezt használtuk fel a továbbiakban az izotópos jelölésre.

Az irodalomban talált cikkekben különbözőek a reakció körülményei, úgy mint prekursor mennyisége, oldószer, hőmérséklet, HPLC módszer, ezen paraméterek optimalizálását próbáltuk megvalósítani a saját rendszerünkön.

Munkánk során készítettünk egy folyamatvezérelt panelt, amely segítségünkre volt abban, hogy a reakció körülményeit és az anyagáramlásokat a forró fülkén kívül tudjuk szabályozni.

Kiindulási anyagként norverapamilt használtunk, amelynek szobahőmérsékletű acetonnitriles oldatába buborékolattuk a $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ -ot 50ml/min áramlási sebességgel. A reakció hozamának növelése érdekében alumínium hordozóra felvitt kálium-fluorid katalizátort használtunk. A reakcióelegyet felmelegítettük és az adott hőmérsékleten 10 percig hagytuk reagálni, majd HPLC eluenssel felvettük és szűrőn keresztül megtisztítottuk a katalizátortól. A folyamat végén preparatív HPLC-t használva elválasztottuk a többi keletkezett komponenstől ill. a prekurtortól. A $[^{11}\text{C}]$ verapamil frakciót összegyűjtöttük és hígítás után C18 oszlopon megkötöttük, ahonnan kis térfogatnyi etanollal eluáltuk, hogy töményebb oldatot kapjunk. A továbbiakban a biológiai vizsgálatokra használt anyagot fiziológias sóoldattal hígítottuk.

Receptorok vizsgálatánál fontos szempont a nagy specifikus aktivitás. A $[^{11}\text{C}]$ verapamil esetében az elvégzett kísérletek alapján $100 \pm 20 \text{ GBq}/\mu\text{mol}$ értéket sikerült elérnünk, nagyobb, mint 98% radiokémiai tisztaság mellett. Nagy problémát okozott a prekurtortól való elválasztás, mert ez utóbbi csökkentheti az aktív verapamil halmozódását a biológiai vizsgálatok során. A preparatív elválasztás optimalizálása után ezt sikerült megoldani és nagyobb kémiai tisztaságot elérni.

Sources of carbon which decrease the specific activity of $[^{11}\text{C}]\text{CH}_3\text{I}$ synthesized by the single pass I_2 method. Ming Rong Zang, Kazutoshi Suzuki, 2004, Applied Radiation and Isotopes

Fully automated high yield synthesis of (R)- and (S)- $[^{11}\text{C}]$ verapamil for measuring P-glycoprotein function with positron emission tomography. G. Luurtsema, A. D. Windhorst 2002, Journal of labelled compounds and radiopharmaceuticals

Rapid solid phase extraction method to quantify $[^{11}\text{C}]$ verapamil and its $[^{11}\text{C}]$ -metabolites, in human and macaque plasma. Jashvant D. Unadkat, F. Chung, L. Sasongko, 2008, Nuclear Medicine and Biology

A multidrog rezisztencia kimutatása ^{11}C -verapamil PET tracerrel

P.Szabó J, Trencsényi Gy, Nagy T, Mikecz P,
Németh E, Lajtos I, Emri M, Galuska L, Márián T.

*Debreceni Egyetem, Orvos- és Egészségtudományi Centrum
Nukleáris Medicina Intézet, Debrecen.*

A tumorok kemoterápiás kezelhetőségének egyik akadálya a tumoros sejtek szerzett vagy meglévő multidrog rezisztenciája (MDR). A multidrog rezisztenciáért felelős P-glikoprotein (Pgp) pumpa jelenlétének és funkciójának kimutatása lényeges szempont a tumoros betegek kezelésénél. A ^{11}C -verapamil, amely egyben a Pgp pumpa szubsztrátja is ígéretes *in vivo* PET tracernek bizonyulhat.

Célkitűzés: Munkánkban az intézetünkben előállított ^{11}C -verapamil felhalmozódását vizsgáltuk Pgp jelenlétében és hiányában.

Módszerek: Az *in vitro* vizsgálatoknál KB-3-1 Pgp negatív és KP-V1 Pgp pozitív humán epidermoid karcinóma sejtvonalakat használtunk. A ^{11}C -verapamil radiofarmakon akkumulációját kalibrált gamma számlálóval mértük. A Pgp pumpa hatékonyságát rodamin 123 fluoreszcens festékkel teszteltük áramlási citométeren. A pumpa működését *in vivo* egérmodellen igazoltuk saját fejlesztésű MiniPET-II kamerával.

Eredmények: A Pgp pozitív sejtek időfüggő mértékben pumpálták ki a ^{11}C -verapamilt, míg a Pgp negatív sejtekben rövid idő alatt beállt az egyensúly. Ciklosporin A (CSA) a Pgp pumpa inhibitora többszörösére növelte a ^{11}C -verapamil felhalmozódását a Pgp pozitív sejteknél, a Pgp negatív sejtekben viszont nem befolyásolta. Jelöletlen verapamillal történő inkubálás a ^{11}C -verapamil akkumulációját csökkentette mindkét sejtípus esetében. Norverapamil -ami prekuzorként szerepel a ^{11}C -el történő verapamil előállításánál- jelentősen lecsökkentette a jelzett verapamil felhalmozódását a Pgp pozitív és negatív sejtekben egyaránt. Már 1 μM norverapamillal történő együttes inkubálás 70%-ra csökkentette az akkumulációt míg 10 μM -os norverapamil kezelés 25%-ra csökkentette azt. A Pgp pumpa működésének *in vivo* kimutatására mini PET méréseket is végeztünk. A Pgp pumpa határozza meg a vér-agy gát hatékonyságát, ami védi az agyat a káros kémiai szerek felhalmozódásától. Kimutattuk, hogy a Pgp pumpa kipumpálta az agyból a ^{11}C -verapamilt. Amikor CSA-al blokkoltuk a pumpa működését, akkor a mini PET felvételeken egy fokozott ^{11}C -verapamil felhalmozódást mértünk az agyában.

Következtetések: Méréseink azt mutatják, hogy a ^{11}C -verapamil kiválóan használható a Pgp pumpa működésének *in vitro* és *in vivo* kimutatására is.

Investigation of the female mosquito olfactory system with tritium labelled volatiles

Csaba Tömböly

Institute of Biochemistry, Biological Research Centre of the Hungarian Academy of Sciences
Temesvári krt. 62., H-6726 Szeged, Hungary
tomboly@brc.hu

The discovery of volatile compounds which can disrupt the olfactory system of female *A. gambiae* mosquitoes requires in vitro screening methods. In an odorant receptor (OR) expressing recombinant system radioligand binding assay is the method of choice for the identification of OR – ligand interactions. Based on the observation that *p*-cresol, a human sweat component, produces OR1, and *o*-cresol produces OR2 mediated electrophysiological activity, these two volatile compounds were chosen as possible radioligands.

H-3 labeled *o*- and *p*-cresol was prepared from 4-iodo-2-methylphenol and from 2, 6-dibrom-4-methylphenol, respectively. Before the labeling, an HPLC condition was developed for the separation of the halogenated precursors and the labeled cresols, and also for the determination of the specific activity of the radioligands. An important feature of the cresols is that they are volatile, therefore concentrating their solution under vacuum is not possible. We tried to overcome this problem with finding a stable, non-volatile phenolate salt, but all these experiments failed. Thus, an HPLC solvent system compatible with the radioligand binding assay was optimized, because this way the purified radioligands can be used without solvent change. As a result, a methanol – water eluent system was found to be satisfactory for the separation of the cresols and their halogenated precursor compounds on a cyanopropyl-modified silica gel stationary phase.

Tritium labeling of the cresols were carried out by the catalytic reduction of the halogenated cresols with tritium gas. The labeling procedure was investigated in different solvents, and diethylene glycol dimethyl ether was found to be an optimal one as it has high boiling point, it is inert under the tritium labeling step and it can be directly injected into the above optimized HPLC separation system. The crude labeled products were purified with HPLC, and their specific activities were determined by using a peak area based calibration curve obtained with cold cresols. The properties of the resulting radioligands are summarized in Table 1.

Table 1 Analytical properties of the H-3 labeled cresols

	[³ H] <i>o</i> -cresol	[³ H] <i>p</i> -cresol
Chemical purity	> 99%	> 99%
Radiochemical purity	> 98%	> 90%
Specific activity	547.6 GBq/mmol	899.1 GBq/mmol

Radiokolloidok reneszánsza? – A „nem PET” radiógyógyszerek fejlesztésének egyik irányvonala

Környei József, Szemenyei Erzsébet, Horváth Viktória, Baranyai Lajos

Izotóp Intézet Kft., Budapest

A radioaktív diszperz rendszerek, kolloidok (gyógyszerforma megjelölésük „szuszpenziós injekció”) jelzése szokásosan gamma- vagy béta-sugárzó izotóppal történik, diagnosztikai vagy terápiás célú felhasználásuknak megfelelően. A kolloidok fiziológiai viselkedése elsősorban nem a hatóanyag kémiai szerkezetén, hanem a szemcseméreten, és ebből eredően a transzport gátoltságán alapul. Kísérleti munkánk során azonban olyan radiokolloidokkal is foglalkoztunk, melyek várhatóan specifikus tulajdonsággal, receptorokhoz való kötődési képességgel rendelkeznek.

A mellrák esetében az érintett nyirokcsomók kimutatására nem specifikus ^{99m}Tc -jelzett kolloidokat használnak. Ismeretes ugyanakkor, hogy az érintettség mannózt és mio-inozitol-hexafoszfátot (fitátot) megkötni képes receptorok megjelenésével is együtt jár. A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség „CRP F22045” kódjelű projektje keretében olyan dextrán-származékokat állítottunk elő, amelyek mannóz és cisztein-cisztein oldalláncokat tartalmaznak; előbbi a receptor-kötést, utóbbi pedig a ^{99m}Tc -jelzést teszi lehetővé.

A szintézis során először allil-dextránt készítettünk, amelyre amino-etántiolt addicionáltunk, hogy szabad NH_2 -csoportokat tartalmazó prekursorhoz jussunk. Ezt a prekuzort reagáltattuk a peptid-szintéziseknél alkalmazott Fmoc-technikával készített cisztein-cisztein dipeptiddel ill. szerinhez kapcsolt mannózzal. A funkciós csoportok jelenlétét ESI-MS módszerrel vizsgáltuk. Két szintézis során az alábbi sztöchiometriának megfelelő dextrán-származékokat sikerült előállítani:

I. $\text{DXT}[-\text{NH}_2]_{46}[\text{mannóz}]_{13}[\text{cisztein-cisztein}]_{25}$; szemcseméret: $7,6 \pm 0,6$ nm

II. $\text{DXT}[-\text{NH}_2]_{49}[\text{mannóz}]_{12}[\text{cisztein-cisztein}]_{10}$; szemcseméret: $8,1 \pm 0,5$ nm

^{99m}Tc -jelzés után az I. származék jelzési hatásfoka meghaladta a 95 %-ot, míg a II. származékhoz a bevitt aktivitásnak csak kisebb, mint 70 %-a kötődött. A II. származék nem kielégítő jelződése a dextrán-molekulák kisebb cisztein-tartalmával áll összefüggésben.

A mio-inozitol-hexafoszfátnak a dextrán-vázhoz történő kötése nem sikerült módszert kidolgozni, ezért kalcium-fitát kolloidokat készítettünk, Calcimusc injekció és ^{99m}Tc -mal jelezhető FYTON kit felhasználásával, 1:4, 1:3, 1:2 és 1:1 molarány beállítása mellett. Az első két molaránynál 130 ± 40 nm-es, a következőknél pedig rendre 390 ± 100 nm-es ill. 1800 ± 100 nm-es szemcsékből álló rendszert kaptunk. A ^{99m}Tc izotópnak a fitáthoz történő kötődése teljes konverzióval ment végbe, azonban a szemcsékhez az aktivitásnak – a szemcsemérettől függetlenül – 85-90 %-a kötődött.

A térdizületi gyulladások kezelésére a ^{166}Ho -fitát készítményt ebben az évben már alkalmazzák a klinikai rutinban. Kézenfekvő ugyanakkor, hogy a térdnél kisebb méretű ízületek kisebb energiájú béta-sugárzó izotóppal, pl. ^{177}Lu -mal történő kezelésére is fitát-tartalmú szuszpenziós injekciót használjanak, mivel e ligandum esetén az ízületből történő összes elvándorlás (total leakage) minimális, < 2 %. A lutécium-fitát szemcsemérete 875 ± 85 nm, ami lényegében változatlan marad az elkészítéstől számított 2 órán belül.

Aszeptikus körülmények között végrehajtott nukleofil és elektrofil radiojódózásokor szerzett új technológiai tapasztalatok

Borsányi András, Baranyai Lajos, Környei József

Izotóp Intézet Kft., Budapest

Szerződéses gyártás keretében két radiojódózott injekció előállítása valósult meg az Izotóp Intézet Kft. Radiogyógyszer Üzletágában: a 6-béta-(^{131}I)-jodometil-19-norkoleszterol (továbbiakban NC) és a ^{125}I -jelzett humán szérum albumin (továbbiakban SAL) készítményeké. Előbbit a mellékvesekéreg megbetegedéseinek képalkotó diagnosztikájában alkalmazzák (pl. Cushing-szindróma), utóbbit pedig nem képalkotó vérkeringési vizsgálatokra ill. a vértérfogat meghatározására használják.

Az NC injekció gyártása során a stabil jódizotópot tartalmazó hatóanyag jelzése nukleofil mechanizmusú izotópcserében történik, míg a SAL esetében közvetlen elektrofil jód-addíció a jelzési reakció. Minthogy mind a két vegyület hőérzékeny, saját konténerükben történő gőzsterilizálásuk nem jöhet szóba, azaz a jelzési és gyógyszer kiszerelési folyamatokat aszeptikus körülmények között kell megvalósítani.

Az NC előállításánál 16 GBq ^{131}I -nátrium-jodiddal, acetonos közegben és inert atmoszférában történik a jelzés, melyet egy aszeptikus körülményeket biztosító forrófülkében, manipulátorral kezelhető berendezésben kell végrehajtani, beleértve a jelzést követő tisztítási lépéseket is. A gyógyszerformulázást és adagolást egy szomszédos, szintén aszeptikus forrófülkében végezzük, a környezet folyamatos mikrobiológiai monitorozása mellett. Az előadásban beszámolunk a gyártás kémiai és mikrobiológiai validálásáról, továbbá elemezzük az utolsó 20 gyártás során elért hozamok ill. a termék radiokémiai tisztaságának alakulását. Jóllehet a bevitt aktivitás-mennyiség hasznosulása 26,9 – 77,9 % között ingadozik, a készítmény jodid- szennyező tartalma 0 – 3 % között változik, azaz egyetlen esetben sem éri el az 5 %-os megengedhető határértéket.

A SAL gyártása során az elektrofil jódzóó ágens előállításához az ismert jód-klorid, vagy a klóramin-T oxidáló ágensek nem használhatók, mert előbbinél az erősen savas közeg nem kompatibilis a fehérjével, utóbbinál pedig a keletkező p-toluolszulfonsavamid aszeptikus körülmények közötti elválasztása nehézséget jelentene. Ezért frissen előállított klóros vízzel történik a gyártásonkénti 0,5 GBq ^{125}I -nátrium-jodid oxidálása $^{125}\text{I}^+$ ionná, ami a fehérje tirozin-építőköveibe épül be. A gyártási folyamat kémiai és mikrobiológiai szempontból validált. Ebben az évben 7 gyártásra került sor, melyek során az aktivitásmennyiség hasznosulása 25 – 67 % között változott, a termék szabad radiojód szennyező tartalma pedig 0 – 2 % közötti értéknek adódott.

Mind a validálási, mind a rutin előállítások során kapott eredmények az átvett technológiák hazai felépítésének sikerességét bizonyítják.

Szűk tartományba eső kritikus paraméterek kezelése az ^{59}Fe -ferri-ammónium-citrát gyártásában

Baranyai L., Keresztes Sz., Környei J.

Izotóp Intézet Kft.

Az ^{59}Fe -ferri-ammónium-citrát in-vivo diagnosztikai reagens felhasználhatósága rendkívül szűk tartományba eső termékparaméterek beállítását követeli meg, amelyek teljesülését a minőségellenőrző vizsgálatoknak bizonyítaniuk kell. A gyártás és a minőségellenőrzés paramétereit akkor tekintjük kritikusnak, ha a mérési módszer hibája meghaladja az elfogadási tartomány egyötödét. A kritikus paraméterek a ^{59}Fe -ferri-ammónium-citrát gyártásánál következők:

Aktivitás. Radioaktív in vitro reagensok aktivitását a nyomjelző izotóp szabadszintű aktivitása alatti értékre szokás beállítani, mert így a tesztvizsgálatok közönséges (nem radioaktív) laboratóriumban végezhetők. Az ampullánkénti aktivitás leszorítása néhány kBq szintre azonban felveti az alacsony aktivitások mérésének nagyobb pontatlanságát, ami a radioaktív bomlás statisztikus ingadozásából ered. A mintaelőkészítés és a mérőműszer hibája mellett tehát még a radioaktív bomlás statisztikus hibáját is figyelembe kell venni.

Fe-koncentráció. A beállításnál a térfogat-adagolás pontosságát, míg az ellenőrzésnél a spektrofotometriás analitikai módszer egyes lépéseinek hibáját és e hibák eredőjét kell meghatározni és mérlegelni. Az egyes műveletek (több lépéses mintaelőkészítés, küvetta abszorbancia mérés) relatív szórásait a hibaterjedés törvénye alapján lehet összegezni.

pH érték. A szűk elfogadási tartományt csak nagy pontosságú standard elektród alkalmazásával, a pH érték több napon keresztül tartó finombeállításával és belső standardok használatával lehet biztosítani.

Belső standardok alkalmazása. Ahol csak lehet, pl. a pH és abszorbancia méréseknél ismert standardokat iktatunk be a mérendő minták közé és a mérési eredményeket akkor tekintjük érvényesnek, ha a belső standard mért értéke megegyezik a specifikációjában megadottal.

A mérési pontosság növelése statisztikai megfontolások alapján. Amennyiben a rendelkezésre álló analitikai módszer szórása mégis túl nagy sávot foglal el a szűk elfogadási tartományból, akkor ismételt mérésekkel és átlagértékek képzésével lehet a mérés pontosságát növelni.

Származtatott értékek hibahatárainak mérlegelése. A radioaktív koncentráció vagy a fajlagos aktivitás mint származtatott érték önálló, ugyancsak szűk hibahatárként vannak megszabva, ami nem engedi meg a két primer értékre megadott hibahatárok végletes kihasználását. Mérlegelni kell tehát a származtatott értékek hibahatárainak betartását is.

A rendkívül kényes radiofarmakonok és reagensok gyártásánál nem elég tehát a technológiai előírások pontos betartása, emellett még a kritikus paraméterek kezelése is állandó megfontolást és mérlegelést igényel.

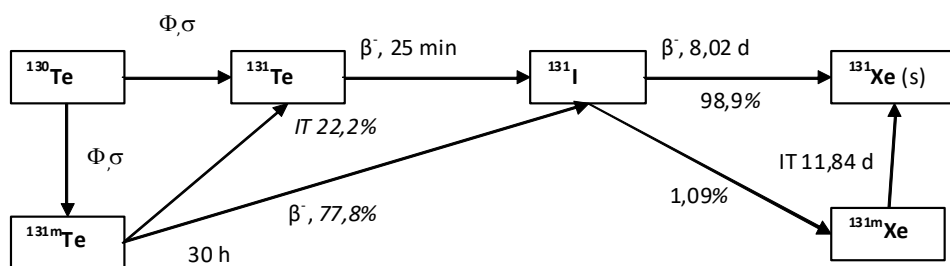
¹³¹I gyártástechnológia fejlesztésének aktuális vonatkozásai a cGMP szemszögéből

Andráskó Melinda, Halmavánszky János, Baranyai Lajos, Környei József

Izotóp Intézet Kft., Budapest

A ¹³¹I izotóp előállítása száraz desztillációs eljárással az 1970-es években kezdődött el az Izotóp Intézetnél. A ¹³¹I izotóp fizikai és biokémiai jellemzői megfelelőek ahhoz, hogy az orvosi biológia és a nukleáris medicina területén mind a diagnosztika, mind a terápia területén alkalmazzák. A jelenlegi szabályozás szerint a radiogyógyszerek gyártásának meg kell felelnie a helyes gyógyszergyártás gyakorlat (GMP) követelményeinek. Ez az előadás bemutatja egyes erőfeszítéseinket a ¹³¹I gyártás technológiai eszközeinek fejlesztésére és tesztelésére vonatkozóan annak érdekében, hogy a gyártás összhangban legyen a folyamatosan változó gyógyszerészeti, a sugárvédelmi és környezetvédelmi előírásokkal, továbbá a ¹³¹I kitermelését növelni tudjuk.

A ¹³¹I izotóp előállítása a tellúr-dioxid neutron besugárzásával történik, így ¹³¹Te és ^{131m}Te keletkezik, amelyek bomlásterméke a ¹³¹I, az alábbiakban bemutatott bomlási séma szerint.



A besugárzott tellúrtól a radioaktív jódot száraz desztillációval választjuk el. A ¹³¹I izotópot tartalmazó oldat egy gyártási tételének előállítása az alábbi paraméterekkel jellemezhető:

- 140 g tellúr-dioxid célananyagként,
- besugárzási idő: 120 – 200 óra,
- hűtési idő: 48 óra,
- célananyagok száma egy gyártási tétel esetében: 2 – 4,
- kitermelés a feldolgozás végén: 450 GBq per célananyag.

Az Izotóp Intézet Kft.-nél a ¹³¹I gyártósora ólomfallal árnyékolts és manipulátorokkal felszerelt forrófülkéből áll. A technológia modernizálása az alábbiakban felsorolt tevékenységekre irányul.

- Számítógépes monitoring rendszer kiépítése
 - a hőmérséklet-idő függvény regisztrálására a célananyag előkészítésekor,
 - a hőmérséklet és a radioaktivitás idő függvényében történő változásának regisztrálásához a száraz desztillálásakor.
- Légáramlás szabályozásának automatizálása és a légáramlási sebességek optimalizálása.
- Ionizációs kamrás aktivitásmérő rendszer kifejlesztése 3700 GBq aktivitás mérésére.

Az előállított ¹³¹I oldat kémiai tulajdonságainak vizsgálatára az olyan legkorszerűbb analitikai módszerek alkalmazása is elvárt, mint a radio-HPLC vagy az ICP-MS. A ¹³¹I izotópot tartalmazó oldat radiovegyszerként és gyógyszer-hatóanyagként is eladjuk, illetve házon belül más radioaktív gyógyszerek gyártása során használjuk fel, például ¹³¹I kapszula vagy ¹³¹I izotóppal jelzett MIBG előállításakor.

Radioizotópos tisztaságvizsgálatok validálásának jelentősége terápiás felhasználású radionuklidok esetén

Árva Ferenc, Tóth Gergely, Guba János, Korpás Gábor, Környei József

Izotóp Intézet Kft., Budapest

Az Izotóp Intézet Kft. Minőségellenőrző Csoportja öt radionuklid radioizotópos tisztaságvizsgálatának validálását végezte el a közelmúltban. A ^{90}Y , ^{131}I , ^{153}Sm , ^{166}Ho és ^{177}Lu radioizotópok a MTA AEKI Budapesti Kutatóreaktorában megfelelő hozammal előállíthatók, és különféle terápiás készítmények hatóanyagául szolgálnak a hipertireózis, a pajzsmirigyrák, a neuroendokrin tumorok, a fájdalmas csontáttétek, továbbá a térdízületi gyulladások bizonyos fajtáinak kezelésére.

A ^{90}Y szennyezője a $^{90\text{m}}\text{Y}$ radioizotóp, melynek fizikai felezési ideje (3,19 óra) ugyan rövidebb, mint a ^{90}Y -é (64,5 óra), viszont nem tiszta béta-sugárzó: 202,5 és 479,5 keV-os gamma-sugárzása a beteg felesleges sugárterhelését okozhatja. A szennyező megengedett határértéke: az összaktivitás 0,5 %-a.

A tellúr célanyagból készített ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ nap) esetében a ^{130}I ($T_{1/2} = 12,3$ óra), ^{133}I ($T_{1/2} = 20,8$ óra) és ^{135}I ($T_{1/2} = 6,5$ óra) szennyező izotópokkal kell számolnunk, a ^{129}I ($T_{1/2} = 10^7$ év) képződése a 0,016 barn hatáskeresztmetszet miatt elhanyagolható. Az előbbi szennyezők fizikai felezési ideje rövidebb a ^{131}I -énál, azaz relatív mennyiségük időben csökken, jelenlétük ugyanakkor nem kívánatos, mert 500 keV-nél nagyobb energiájú gammasugárzást bocsátanak ki. Az összes szennyező nem haladhatja meg az összaktivitás 0,1 %-át.

A ^{153}Sm ($T_{1/2} = 47$ óra) készítményben potenciálisan a $^{152\text{m}}\text{Eu}$ ($T_{1/2} = 9,3$ óra, $E_\gamma = 841$ keV) lehet jelen még dúsított célanyagból történő előállítás esetén is, mivel a ^{152}Sm célanyagban nyomnyi mennyiségben előforduló stabilis ^{151}Eu hatáskeresztmetszete rendkívül nagy, 3150 barn. E szennyező megjelenésére elsősorban a 100 órát meghaladó besugárzás, vagy a célanyag ismételt aktiválása esetén kell számítani. Mennyisége nem haladhatja meg az összaktivitás 0,2 %-át.

A ^{166}Ho ($T_{1/2} = 27$ óra) szennyezői a $^{166\text{m}}\text{Ho}$ ($T_{1/2} = 30$ év) és a ^{167}Ho ($T_{1/2} = 3,1$ óra). A $^{166\text{m}}\text{Ho}$ az előírt, 24 óránál rövidebb besugárzásnál csak elhanyagolható mértékben keletkezik, és a 100 %-os foton-hozammal keletkező 187 keV-os csúcsáról ismerhető fel. A ^{167}Ho a felesleges sugárterhelést okozó gamma sugárzása miatt kíván figyelmet. A radioizotópos szennyezők megengedett határértéke az összaktivitás 0,5 %-a.

A ^{177}Lu ($T_{1/2} = 6,7$ nap, $E_\gamma = 208,4$ keV) radioizotópos szennyezője a $^{177\text{m}}\text{Lu}$ ($T_{1/2} = 160$ nap), amely 228 keV energiájú gamma-sugárzó. Bár a két gamma-foton energiája közeli, de jól megkülönböztethető. A $^{177\text{m}}\text{Lu}$ megengedett határértéke: az összaktivitás 0,1 %-a.

A felsorolt szennyezők mindegyike gamma-sugárzó, emellett nehezen beszerezhető, ezért a validálásnál a szennyezők modellezésére ^{154}Eu ($T_{1/2} = 8,8$ év) izotópot használtunk. Az ^{154}Eu számos, a szennyezőkhöz hasonló energiájú gamma csúccsal rendelkezik.

Valamennyi radionuklid esetében bemutatjuk a mérések egy napon belüli, ill. napok közötti pontosságát (minden esetben 5 % alatt), a torzítást (minden esetben 5 % alatt), a linearitást (minden esetben a linearitás korrelációs koefficiense nagyobb, mint 0,999), a kimutathatósági határt (kevesebb mint 0,04 %) és a mennyiségi határt (kevesebb mint 0,05%). A validálás során igazoltuk, hogy a gamma-spektroszkópiás mérési módszerünk alkalmas a specifikációkban meghatározott radioizotópos szennyezők mennyiségi meghatározására.

N,N'-etilén-l,l-dicisztein (EC)-kit hatóanyag-tartalom meghatározásának validálása és radiokémiai tisztaság vizsgálata

Szemenyei Erzsébet, Tóth Gergely Környei József,

Izotóp Intézet Kft. Budapest

A vese kiválasztó működésének vizsgálatára többféle radiofarmakont használnak a klinikai nukleáris medicinában. A ^{99m}Tc -mal jelzett N,N'-etilén-L,L-dicisztein (EC) alkalmas a vese tubuláris kiválasztásának vizsgálatára, dinamikus vese-tesztek, kamera-renográfia kivitelezésére. A dinamikus vizsgálat alatt (20-25 perc) a ^{99m}Tc -EC 75-85 %-a a vizelettel ürül, a vérplazmához kisebb mértékben kötődik, így a máj nem jelenik meg a képen még rossz vesefunkció esetén sem. A veséről alkotott kép az EC esetén a legjobb felbontású. A klinikumban alkalmazott EC-kit három ampullából áll: „A”, „B” és „C” ampulla. Az „A” ampulla 2,0 mg EC hatóanyagot tartalmaz, mannitol, aszkorbinsav, nátrium-EDTA és nátrium-dihidrogén-foszfát-dihidrát segédanyagok mellett. Az ampulla pontos hatóanyag tartalmának meghatározásához a Helyes Gyógyszergyártási Gyakorlat (GMP) előírásainak megfelelően validált módszerre van szükség. A validálás során a módszer specifikusságát, linearitását, torzítását, ismételhetőségét (napon belüli pontosságát), napok közötti pontosságát és a mérési tartományát kell vizsgálni.

Az EC-kit hatóanyag-tartalmának pontos meghatározása azon alapszik, hogy az 5,5'-ditio-bis-2-nitrobenzoesav (DTNB, Ellman-reagens) tiol-csoportokkal sárga színű reakcióterméket eredményez, mely spektrofotometriásan mérhető. Ez tiol-csoport specifikus reakció, a módszer az EC tiol-csoportjaira nézve specifikus. L-cisztein és EC-API (gyógyszer hatóanyag) standardok alkalmazásával végrehajtott linearitásvizsgálat során a korrelációs együttható mindig nagyobb volt, mint 0,99 ($r^2 > 0,99$). A torzítás minden alkalommal a 98-102%-os tartományon belül volt. A relatív szórás 2% alatt volt a napon belüli pontosság esetében, a napok közötti pontosság súlyozott variancia értéke is 2% alatt volt. A módszert sikeresen validáltuk.

Toxicitás vizsgálatok céljából egy „Szennyezőivel dúsított EC kit” készült, melyben az „A” ampulla 2,0 mg helyett 20,0 mg EC-t tartalmazott a saját szennyezőivel az alábbi %-ban feldúsítva: etilén-dicisztein (EC): 80,72%, etilén-dicisztin: 11,72%, N-metil-cisztein: 3,78%, tiazolidin-karbonsav: 3,78%.

A toxicitás vizsgálat mellett a „Szennyezőivel dúsított EC kit” ^{99m}Tc -jelzését is elvégeztük. A kit jelzése 865 MBq ^{99m}Tc -mal történt, egy hígítási és redukálási lépést követően. A jelzési hatások és a radiokémiai tisztaság meghatározására vékonyréteg kromatográfiás módszert alkalmaztunk. A normál EC-kittel összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a jelzés 0. időpontjában számottevő eltérés nem tapasztalható a jelzési hatásokban. A szennyezőkkel dúsított kit esetében is 98 % felett volt. A jelzés után 3 órával 94 %-ra csökkent a hatások a normál kit 97 %-ához képest, de a redukált, hidrolizált ^{99m}Tc mennyisége itt sem haladta meg a 4%-ot. A jelzés után 8 órával már nagyobb mennyiségben detektáltunk aktív szennyezőket a ^{99m}Tc -EC komplex mellett, de ezek mennyisége nem haladta meg a 6%-ot, a jelzési hatások nem csökkentek 93% alá.

Összességében tehát az EC-kit saját szennyezőivel való erősebb feldúsítása nem befolyásolta jelentősen a kit jelzési hatásfokát a 0 időpontban (98%), 3 és 8 órával a jelzést követően pedig csak kisebb mértékben, bár ekkor már a normál kit vizsgálatában alkalmazott elfogadási kritérium (95%) alatt volt a jelzési hatások.

BOOK OF ABSTRACTS

CHARISMA: a new way to european research infrastructures for cultural heritage experts

Zsolt Kasztovszky

Institute of Isotopes, H-1121 Budapest Konkoly Thege str. 29-33.

kzsolt@iki.kfki.hu

CHARISMA (Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures: Synergy for a Multidisciplinary Approach to Conservation/Restoration) is an EU-funded integrating activity project carried out in the FP7 Capacities Specific Programme "Research Infrastructures". The project provides transnational access to most advanced scientific instrumentations and knowledge allowing scientists, conservators-restorers and curators to enhance their research at the field forefront. Specialists from arts and sciences design and build new instrumentations and methodologies, develop the most promising technological applications and sustainable solutions to improve diagnostics and monitoring.

The CHARISMA transnational access (TA) programs, offer European scientists a to carry out their experiments utilizing 3 different and complementary groups of facilities (ARCHLAB, MOLAB and FIXLAB) through a service embedded in a multidisciplinary environment involving material science and artwork conservation/restoration.

FIXLAB provides access to large and medium scale European installations, including the beamlines of one synchrotron radiation, one neutron source and two ion-beam analytical facilities. The Budapest Neutron Centre – with the leadership of Research Institute of Solid State Physics and Optics and in cooperation with the Institute of Isotopes, HAS and with the Research Institute for Particle and Nuclear Physics, HAS – participates in the FIXLAB program, as a Transnational Access provider. At the Budapest Research Reactor, researchers can apply for beamtime at PGAA, TOF-ND, SANS, as well as complementary external PIXE and portable XRF facilities.

The homepage of CHARISMA: <http://www.charismaproject.eu/>

This project is supported within the „FP7-INFRASTRUCTURES-2008-1” program, under the contract Nr. 228330.

Determination of Uranium with neutron coincidence counting at a guided beam of the Budapest Research Reactor

János Bagi¹, László Szentmiklósi², Zoltán Hlavathy¹, Zsolt Révay², Egyed Serf¹

¹*Department of Radiation Safety,* ²*Department of Nuclear Research*
Institute of Isotopes, Hungarian Academy of Sciences
H-1525 Budapest, P.O Box 77.

The active neutron coincidence counting is used to quantify the fissile material content of unknown samples. The method is based on the detection of fission neutrons. The interrogating source is typically an AmLi source. If a guided beam of cold neutrons from a research reactor is used instead, the sensitivity of the method can be substantially increased.

The aim of the present work was to combine the neutron coincidence counting and the intense neutron beam, and establish a method for detecting low amounts of ²³⁵U in a non-destructive way. Potential fields of use include the analysis of confiscated materials and industrial waste-water.

A demonstration setup has been constructed at the NIPS station of the Budapest Research Reactor. It could be proven that the indeed method is well applicable to detect the fissile material, the number of coincident events (doubles) is proportional to the ²³⁵U content of the sample and it is independent of the matrix. We were able to detect 1 µg of ²³⁵U in a time of 1000 sec. This is far lower than the DL of commercial neutron counters. By the increase of detector efficiency and fine tuning of the device, further improvement of 1-2 magnitudes is foreseen.

Simultaneous determination of Sr-89 and Sr-90 in milk samples

Judit Groska, Zsuzsa Molnár, Edit Bokori, Nóra Vajda

RadAnal Ltd.

Both Sr-89 and Sr-90 are fission products so they can be released to the environment due to nuclear reactor accidents or nuclear explosions. The chemical behaviour of radiostrontium is similar to calcium, thus the contamination begins with the soil and radiostrontium enters the human body through plants and milk and accumulates in the bones. Because of this pathway environmental contamination can be monitored by the analysis of milk. Making appropriate arrangements human incorporation can be avoided. The analysis time has been reduced in order to make rapid decisions in emergency situations.

Because both Sr-89, Sr-90 and its daughter Y-90 are pure beta emitters chemical separation is necessary for the determination. The usual procedure of pre-treatment means drying, ashing followed by wet chemical destruction. However, some methods prefer using ion exchange resins for the preconcentration of Sr directly from milk to save time. In our laboratory we made an acidic solution from ashed milk samples. For the Sr separation Sr specific resin (4,4'(5')-di-*t*-butylcyclohexano 18-crown-6) is applied. To retain Y selectively we used a new extraction chromatographic resin called DGA (N,N,N',N'-tetra-*n*-octyldiglycolamide). The Sr and Y sources were measured by Cerenkov counting and liquid scintillation spectrometry. Because the beta spectra of the radionuclides mentioned above are overlapping there are a few different methods to calculate the activities. In the presentation the process used in our laboratory will be introduced and the calculation methods will be compared on the basis of trueness, precision and sensitivity.

Po-210 concentration of tobacco samples grown in the vicinities of a remedied uranium mine

Borbála Máté, Anita Csordás, Mária Horváth, János Somlai, Tibor Kovács

University of Pannonia, Institute of Radiochemistry and Radioecology

The accumulation and the wash-out of radionuclides of natural origin are expectable in the vicinity of abandoned and remedied uranium and other mines. Po-210 and its parent element Pb-210 are relatively well migrating isotopes, with the inspection of an appropriate indicator plant their accumulation and wash-out are traceable.

Experiments for growing tobacco in the area and in the vicinity of the remedied uranium mine in the Mecsek Mountains have been going on for years in the Institute of Radiochemistry and Radioecology at the University of Pannonia.

In the opinions of some researchers the high polonium and lead concentration of tobacco is due to the high polonium concentration of the soil and the phosphate artificial fertilizers used. According to another theory aerosols containing different radionuclides adsorb onto the surface of the leaves, the degree of which is also increased by the long growing period of the tobacco plant, and also the fact that due to the hairs on the leaves the surface of adsorption is rather large.

In this study the Po-210 concentration of soil samples and tobacco plants grown during the last 7 years were measured.

For the determination of Po-210 alpha-spectrometry with semi-conductor PIPS detector was used, alpha-sources were prepared using spontaneous deposition.

During the measurements the Po-210 content of tobacco and soil samples varied in a wide range (10.04 – 22 000 mBq/g).

Based on the measurement results mainly the leaves and the roots contacting the soil within the tobacco plant contain greater amounts of polonium. The polonium content of the plants is in correlation with the polonium concentration of the soil, therefore the measurement of its activity concentration is also suitable for tracing smaller level of washing out.

Subsequent application possibilities of thermoluminescent dosimeters

Dávid Mesterházy, Margit Osvay, András Kovács, András Kelemen

Institute of Isotopes, 29-33, Konkoly-Thege Miklós st., Budapest, 1121

Thermoluminescent dosimetry is one of the most important dosimetry methods. As result of developments and investigations they are more and more widely used not just in personel, but also in environmental and medical dosimetry. Their different properties make possible complex measurements and measuring mixed gamma-neutron fields too.

Al₂O₃:C TL dosimeters are widely used in environmental dosimetry because of their sensitivity. One of the most important properties of highly sensitive TL dosimeters is the information storage capability. A low-background chamber is available in our institute and the fading of Al₂O₃:C dosimeters can be measured.

It can be possible to detect materials difficultly measurable with these sensitive dosimeters (nuclear materials for example). Dose levels have been measured by near enriched uranium sample.

After an unexpected accident – where nobody had dosimeter – several materials can be good for giving a dose guess. TL properties of NaCl and SMD resistors of mobile phones have been measured to explore if these materials can be used for accidental dosimetry or not.

Extension of in-situ radiotracer „electrode-lowering” method for investigation of porous metal electrodes I. Adsorption of anions on polycrystalline platinum

Kata Berkesi¹, Dávid Horváth¹, Kálmán Varga¹, Tamás Pintér²

¹*University of Pannonia, Institute of Radiochemistry and Radioecology, H-8200 Veszprém, Egyetem street 10, Hungary,*

kberkesi@gmail.com, namthar@gmail.com, vargakl@almos.vein.hu

²*Paks Nuclear Power Plant Ltd., H-7031 Paks, PO. Box: 71., Hungary*
pinter@npp.hu

The combined application of the so-called “electrode-lowering” radiotracer method and voltammetry can be considered to be a powerful tool to investigate the material- and charge transport processes on surfaces of well-defined single- and polycrystalline metal electrodes. However, the original version of the method was elaborated to study the smooth surfaces of compact metals. This fact implies that there are some strong limitations of the applicability of the original method considering both the labelled species and metallic constructional materials to be investigated [1]. For instance, present version of the above procedure does not allow us to measure the sorption processes and to determine quantitatively the surface excess (Γ) values of labelled species having low specific activity (chloride labelled with ^{36}Cl) on smooth surfaces (roughness factor < 2). Both the sensitivity can be increased (i.e., the detection limit can be improved) and the application field (host of the industrial surfaces studied) can be amplified by a further development of the original methodology of the “electrode-lowering” technique for the investigation of porous metal electrodes (roughness factor > 10). As a fundamental demand in this regard, the expressions used for quantitative evaluation of Γ values on smooth surfaces will have to be refined in some aspects. Following the methodological development outlined above we can get some information on sorption processes (that have never been studied earlier by in-situ radiotracer method) such as the accumulation of chloride ions on compact surfaces of stainless steels used in primary circuit of the Paks Nuclear Power Plant.

Our research strategy for the subsequent period can be summarized as follows: (1) Comprehensive examination of the applicability (advantages and limitations) of the original version of the “electrode-lowering” method [1] in the course of the studies of the specific adsorption of anions ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$, Cl^-) on smooth polycrystalline platinum (roughness factor < 2). (2) Extension and generalization of the basic principles of the in-situ radiotracer method “electrode-lowering” towards investigation of compact metal surfaces (covered with porous layers). (3) Validation of the fundamental expressions in case of platinized platinum and magnetite-covered stainless steel samples. As a consequence of the extension and generalization of the basic principles, the qualitative determination of the surface excess of some labelled species on rough surfaces of a broad variety of compact metal electrodes can also be performed.

The present work is focused on the comprehensive investigation of the applicability (advantages and limitations) of the original version of the “electrode-lowering” method in the course of the studies of competitive bisulfate/sulfate (labelled with ^{35}S) and chloride (labelled with ^{36}Cl) adsorption on smooth Pt-electrode in supporting electrolyte consisting of $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ClO}_4^-$ at pH values of 1.0 to 4.6. The experimental findings obtained from the time- and potential dependences of the above adsorption processes, in accordance with the literature data described in e.g [1-2], and attest that

- (i) Adsorption of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ions takes place on the oxide-free surface of platinum and it is reversible with respect to both their bulk solution concentration and electrode potential.
- (ii) Interaction of Cl^- ions with the platinum surface is substantially stronger than that of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$.
- (iii) In spite of the relatively high surface excess of Cl^- ions, the Γ values cannot be reproduced (under the detection limit of the in-situ radiotracer method).
- (iv) The relative adsorption strength of anions studied on polycrystalline platinum is as follows:



***In vivo* investigation of small animal tumor models using miniPET-II scanner**

¹Gy. Trencsenyi, ¹I. Lajtos, ¹J. P. Szabo, ¹T. Miklovicz, ¹L. Balkay,
¹M. Emri, ²P. Kertai, ¹P. Mikecz, ¹L. Galuska and ¹T. Marian.

¹*Department of Nuclear Medicine, ²Department of Preventive Medicine and Public Health,
University of Debrecen, Debrecen, Hungary*

Objectives: Earlier examinations showed, that carbohydrate and amino acid metabolism in cancer cells are more dynamic than in normal cells. To estimate the tumorigenic potential, the ¹⁸FDG uptake and expression of facilitative glucose transporters have been suggested. It is also well known that ¹¹C-methionine is a useful radiotracer for the investigation of amino acid transport and metabolism in the living body. In our experiments, we wished to prove with miniPET-II scanner, whole body autoradiography and organ distribution examinations that these radiotracers and modern PET imaging technics are useful tools for shadowing the growing of implanted tumor cells and metastases in animal models.

Materials and methods: Tumor cells were placed subcutan in mice or under the left renal capsule in rats by surgical procedure. One or three weeks after the implantation, control and tumor-bearing rats were anaesthetized and ¹⁸FDG or ¹¹C-methionine was injected into the tail vein. Forty minutes after the administration of ¹⁸FDG we used a small animal PET scanner (MiniPET-II, Department of Nuclear Medicine, Debrecen) to visualize the primary tumor and the metastasis. The MiniPET-II consists of 12 detector modules in one ring with LYSO scintillator crystal blocks and position sensitive photomultiplier tubes. For the whole-body autoradiography 60 µm thick cryostat sections (Leica CM 3600 cryomacrotome) were cut in the sagittal plane from the embedded animals. Sections were exposed to phosphor imaging plates. For organ-distribution different tissues were removed and their activities were measured with a gamma counter and the differential absorption ratio (DAR) was determined.

Results: By taking the relative intensities from the MiniPET-II images the majority of the radioactivity (¹⁸FDG and ¹¹C-methionine) was accumulated in the primary tumors (hepatocarcinoma, mesoblastic nephroma and myelomonocytic leukemia) and in the metastatic parathymic lymph node (5- to 10-fold higher than that of control or background). The DAR values and the autoradiographic experiments also showed a significant uptake in tumorous tissues. We found that there is a connection between the increased amount of ¹⁸FDG uptake and the overexpression of glucose transporters (GLUT-1 and/or GLUT-3) in the cancer cells.

Conclusion: Our experiments - using ¹⁸FDG and ¹¹C-methionine - have shown that tumor cells implanted under the capsule of the kidney generate metastases in the PLN. The renal capsule-parathymic lymph node complex seems to be suitable for the isolated *in vivo* examination of metastatic development and for the detailed analysis of secondary tumors. MiniPET-II scanner and the animal models are helpful appliances in molecular biology and drug development research. *Ex vivo* imaging by using auto-radiographic technique and *in vivo* imaging applying MiniPET-II scanner may play an important role in preclinical and clinical investigations.

Optimized Preparation of High Specific Activity ^{11}C Isotope Labelled Verapamil

Enikő Németh, Tünde Miklovicz, Judit P. Szabó, Teréz Márián, László Galuska, Pál Mikecz

Nuclear Medicine Institute, University Medical School of Debrecen

^{11}C labelled tracer molecules are often used in PET examination. Carbon is one of the most important components in the living organisms, its half time (20,4 min) useful in human studies. In most cases the labelling procedure is methylation with [^{11}C]methyl-iodide reagent. In most cases the labelled compound used to the receptor investigations requires high specific activity, to avoid pharmacological effects.

In this study our aim was the synthesis of ^{11}C labelled verapamil with the most optimal parameters: high purity and specific activity. The verapamil is a calcium antagonist, what prevents Ca ions to diffuse across the membrane into the cell. In biological investigation it can be used for examination of multidrug resistance in the presence of Pgp pump.

The ^{11}C radionuclide was produced by the $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$ nuclear reaction and the PETtrace MeI MicroLab synthesis module manufactured by GE was used to synthesize [^{11}C]CH₃I, for methylation.

In the literature different reaction parameters can be found, such as the amount of the precursor, solvent, temperature, HPLC method. We tried to find the optimum of these parameters in our system.

In our work we prepared a process control panel which helps us to control the parameters of reaction and flow of materials from outside of the hot cell.

The starting material was norverapamil, dissolved in it in acetonitrile. The [^{11}C]CH₃I bubbled (50ml/min flow) in this solvent. The efficiency of the reaction was enhanced by using aluminium oxide/ potassium-fluoride catalyst. The reaction mixture was heated for 10 minutes, when the reaction took place, then the reaction mixture was diluted with HPLC eluent and filtered from the catalyst. The generated [^{11}C]verapamil was separated on preparative HPLC from other impurities and from the precursor. The collected fractions of [^{11}C]verapamil was diluted with water and adsorbed on a C18 column. For elution small volume of ethanol was used to get concentrated solution, what later can be diluted with saline for biological investigation.

In receptor binding studies the specific activity of [^{11}C]verapamil is very important. In our experiments 100 ± 20 GBq/ μmol was achieved, with the radiochemical purity of more than 98 %. We had got large problem the separation from the precursor, because it can reduce the accumulation of radioactive verapamil in cells. We had optimized the separation what resulted of greater purity of the product.

Sources of carbon which decrease the specific activity of [^{11}C]CH₃I synthesized by the single pass I₂ method. Ming Rong Zang, Kazutoshi Suzuki, 2004, Applied Radiation and Isotopes

Fully automated high yield synthesis of (R)- and (S)- [^{11}C]verapamil for measuring P-glycoprotein function with positron emission tomography. G. Luurtsema, A. D. Windhorst 2002, Journal of labelled compounds and radiopharmaceuticals

Rapid solid phase extraction method to quantify [^{11}C]verapamil and its [^{11}C]-metabolites, in human and macaque plasma. Jashvant D. Unadkat, F. Chung, L. Sasongko, 2008, Nuclear Medicine and Biology

Investigation of multidrug resistance with PET radiotracer ^{11}C -verapamil

J P. Szabó, Gy Trencsényi, T Nagy, P Mikecz, E Németh, I Lajtos,
M Emri, L Galuska, T Márián.

*Institute of Nuclear Medicine, University of Debrecen, Medical and Health Science Centre,
Debrecen.*

Chemotherapy failure due to multidrug resistance (MDR) is a common problem in cancer treatment, because of the overexpression of the drug efflux pump P-glycoprotein (Pgp). Detection of the Pgp pump functions is an essential aspect in the treatment of cancer patients. The ^{11}C -verapamil - substrate of the Pgp pump – could be a useful *in vivo* PET radiotracer. The **Aim** of our study was the evaluation of the uptake of the radiotracer ^{11}C -verapamil in Pgp negative and Pgp positive cells.

Methods: For *in vitro* study human epidermoid carcinoma KB-3.1 Pgp negative and KB-V-1 Pgp positive cell lines were used. The accumulation of the ^{11}C -verapamil was measured by a calibrated gamma-counter. The Pgp functions were tested with rhodamine 123 by flow-cytometry. The pump functions were attested in an *in vivo* mouse model by MiniPET-II scanner.

Results: We found that ^{11}C -verapamil accumulation was decreased in Pgp positive cells in a time dependent manner, in contrast with Pgp negative cells where the concentration of the ^{11}C -verapamil was in equilibrium after 10 minutes. The treatment with ciklosporin A (CSA) – which is a Pgp inhibitor – increased the ^{11}C -verapamil uptake in Pgp positive cells but it did not modulate the uptake in Pgp negative cells. In the presence of verapamil the ^{11}C -verapamil uptake was lower in both cell lines than that by the verapamil-untreated cells. Norverapamil – the precursor of ^{11}C -verapamil – influenced the ^{11}C -verapamil uptake in both Pgp positive and negative cells. 1 μM Norverapamil treatment increased the uptake to 70% while incubation with 10 μM norverapamil reduced ^{11}C -verapamil uptake to 25%. The Pgp pump functions were studied *in vivo* by MiniPET-II scanner. The main function of the Pgp pump in the blood-brain barrier is to protect the brain against of the accumulation of toxic chemical agents. In our *in vivo* experiments by analysing the MiniPet-II images we found that there was no ^{11}C -verapamil accumulation in the brain. When we inhibited the Pgp pump functions with CSA we measured an increased ^{11}C -verapamil uptake in the brain.

Conclusion: From our measurements we concluded that ^{11}C -verapamil can serve as a useful tool in *in vivo* and *in vitro* demonstration of Pgp pump functions.

Investigation of the female mosquito olfactory system with tritium labelled volatiles

Csaba Tömböly

*Institute of Biochemistry, Biological Research Centre of the Hungarian Academy of Sciences
Temesvári krt. 62., H-6726 Szeged, Hungary
tomboly@brc.hu*

The discovery of volatile compounds which can disrupt the olfactory system of female *A. gambiae* mosquitoes requires in vitro screening methods. In an odorant receptor (OR) expressing recombinant system radioligand binding assay is the method of choice for the identification of OR – ligand interactions. Based on the observation that *p*-cresol, a human sweat component, produces OR1, and *o*-cresol produces OR2 mediated electrophysiological activity, these two volatile compounds were chosen as possible radioligands.

H-3 labeled *o*- and *p*-cresol was prepared from 4-iodo-2-methylphenol and from 2, 6-dibrom-4-methylphenol, respectively. Before the labeling, an HPLC condition was developed for the separation of the halogenated precursors and the labeled cresols, and also for the determination of the specific activity of the radioligands. An important feature of the cresols is that they are volatile, therefore concentrating their solution under vacuum is not possible. We tried to overcome this problem with finding a stable, non-volatile phenolate salt, but all these experiments failed. Thus, an HPLC solvent system compatible with the radioligand binding assay was optimized, because this way the purified radioligands can be used without solvent change. As a result, a methanol – water eluent system was found to be satisfactory for the separation of the cresols and their halogenated precursor compounds on a cyanopropyl-modified silica gel stationary phase.

Tritium labeling of the cresols were carried out by the catalytic reduction of the halogenated cresols with tritium gas. The labeling procedure was investigated in different solvents, and diethylene glycol dimethyl ether was found to be an optimal one as it has high boiling point, it is inert under the tritium labeling step and it can be directly injected into the above optimized HPLC separation system. The crude labeled products were purified with HPLC, and their specific activities were determined by using a peak area based calibration curve obtained with cold cresols. The properties of the resulting radioligands are summarized in Table 1.

Table 1 Analytical properties of the H-3 labeled cresols

	[³ H] <i>o</i> -cresol	[³ H] <i>p</i> -cresol
Chemical purity	> 99%	> 99%
Radiochemical purity	> 98%	> 90%
Specific activity	547.6 GBq/mmol	899.1 GBq/mmol

Renaissance of radiocolloids? – A course in development of „non-PET” radiopharmaceuticals

József Környei, Erzsébet Szemenyei, Viktória Horváth, Lajos Baranyai

Institute of Isotopes Co. Ltd., Budapest, Hungary

Radiocolloids (named „suspension injections” as pharmaceutical form) are usually labelled with gamma and beta emitting radionuclides, for diagnostic and therapeutic purposes, respectively. Physiological behaviours of radiocolloids are determined by their particle size, i.e. by their hindered transport in the living systems. On the other hand, some specific radiocolloids, possessing potential receptor binding ability, are also presented in this paper.

For the time being, non-specific radiocolloids are used for the detection of sentinel lymph node regarding breast cancer. At the same time, it is known that mannose and phytate receptors are expressed on the involved lymph nodes. In the frame of an IAEA CRP (code F22045), dextrane derivatives possessing mannose and cysteine-cysteine side chains were synthesized, providing receptor binding ability and chelating site for ^{99m}Tc -labelling, respectively.

In the first step of the synthesis, allyl-dextran was prepared followed by addition of aminoethanethiol, so that free amino groups should be present on the dextran matrix. The obtained precursor was reacted with cysteine-cysteine dipeptide and serine conjugated mannose, prepared by using Fmoc techniques known from peptide chemistry. The presence of the aimed functional groups was tested by ESI-MS method. The composition and main particle size of the two batches are given as follows:

I. DXT[-NH₂]₄₆[mannose]₁₃[cysteine-cysteine]₂₅; particle size: 7.6 ± 0.6 nm

II. DXT[-NH₂]₄₉[mannose]₁₂[cysteine-cysteine]₁₀; particle size: 8.1 ± 0.5 nm

After labelling with ^{99m}Tc , yields exceeding 95 % were attained in case of derivative-I., while derivative-II. could not bind more ^{99m}Tc than 70 % of the added activity. This insufficient labelling can be due to the lower cysteine content of derivative-II.

Suitable method for coupling phytate to the dextran matrix was not found, therefore calcium phytate colloids were prepared by using commercially available Calcimusc injection and FYTON kit for ^{99m}Tc -labelling. Various molar ratios of Ca/Phytate were adjusted as 1:4, 1:3, 1:2 and 1:1. Main particle sizes as 390 ± 100 nm were obtained in the first two cases, while 390 ± 100 and 1800 ± 100 nm values were observed at molar ratios of 1:2 and 1:1, respectively. Labelling results: 85 - 90 % of the ^{99m}Tc activity was bound to the particles, independently on the molar ratios, the remaining 10 - 15 % was ^{99m}Tc -phytate since no free pertechnetate was found at all.

Another suspension injection, ^{166}Ho -phytate was recently introduced in the clinical routine, for treatment of knee-joints. Since phytate suspension showed high deposition in the joint (resulting in a total leakage of < 2 %), it seems promising to extend the choice of labelling radionuclides with a low energy beta emitter like ^{177}Lu as well, for treatment of small joints. Main particle size of lutetium phytate was found as 875 ± 85 nm, without any change in a 2 hrs period after preparation.

New technological experience of nucleophilic and electrophilic radioiodination under aseptic conditions

András Borsányi, Lajos Baranyai, József Környei

Institute of Isotopes Co. Ltd., Budapest

Contract manufacturing of two radioiodinated injection preparations were accomplished in the Radiopharmaceutical Business Line of Insitute of Isotopes Co., Ltd.: the 6-beta-(¹³¹I)-iodomethyl-19-norcholesterol (hereafter NC) and the ¹²⁵I Human Serum Albumine (hereafter SAL). The former agent is used for diagnostic imaging for the abnormalities of the adrenal gland cortex (e.g. Cushing-syndrome), the latter is used for blood circulation investigations furthermore determination of blood volume (in non-imaging procedures).

In the course of NC injection production, the labelling of the active substance, containing stable iodine isotope, is performed via nucleophilic isotope exchange, whereas labelling of SAL is implemented in direct electrophilic addition. Since both compounds are sensitive to heat, steam-sterilization of these products is not possible in their final container and for that very reason, labelling and dispensing have to be carried out under aseptic conditions.

Labelling of NC is carried out under inert atmosphere and in non-aqueous medium (acetone), by using 16 GBq ¹³¹I-sodium-iodide per batch. Aseptic hot-cells equipped with manipulators and with continuous microbiological monitoring system are needed to carry out the labelling and purification steps, to adjust the proper activity concentration as well as to dispense the bulk solution into vials. The chemical and microbiological process validation as well as the evaluation of the yields and radiochemical purity data of the last 20 batches will particularly be shown in the presentation. However yields fluctuate from 26.9 to 77.9 %, the free radioiodine impurity data were obtained in the range of 0 – 3 %, never exceeding the permitted limit of 5 %.

For preparation of SAL, the direct electrophilic radioiodination can not be performed by using iodine-monochloride and chloramin-T techniques, due to the required but not compatible strong acidic medium and to the difficulties of aseptic separation of p-toluene-sulphonic acid residue, respectively. Hence, freshly made chlorinated water is prepared to oxidize the 0.5 GBq ¹²⁵I-sodium-iodide to ¹²⁵I⁺ ion, which is directly incorporated in the tyrosine building stones of the albumin. The manufacturing process has been validated both from chemical and microbiological point of view. In this year 7 batches of SAL were prepared, giving yields from 25 to 67 %, the free radioiodine impurity contents were obtained in the range of 0 – 2 %.

Favourable results obtained in every validation and routine batch of both products confirm the successful installation of these technologies.

Treatment of narrow-range critical parameters in ^{59}Fe -ferri-ammonium-citrate production

L. Baranyai, Sz. Keresztes., J. Környei

Institute of Isotopes. Co., Ltd.

Usability of ^{59}Fe -ferri-ammonium-citrate in-vivo diagnostic reagent requires adjustment of extremely narrow-range product parameters which must be justified with suitable quality control tests. Manufacturing and quality control parameters are considered as critical when statistical error of the measuring method exceeds one fifth of the acceptance range. Critical parameters at the ^{59}Fe -ferri-ammonium-citrate manufacturing process are as follow:

Activity. Radioactive in vitro reagents usually represent exempted activity to allow performing tests in non-radioactive laboratory. At the same time, lowering the activity to kBq level causes higher inaccuracy in activity measurements due to statistical fluctuation of the radioactive decay. For this reason, in addition to the inaccuracy of sample preparation and activity calibrator the error arising from statistical fluctuation of the decay must also be taken into consideration.

Fe-concentration. For adjusting Fe-concentration, primarily volume measurement must be refined while at quality control the statistical error of the steps of spectrophotometric analytical method must be determined and resultant error of individual steps must be considered. Resultant error of sample preparation in several steps, cuvette absorbance measurement, etc. can be calculated with the statistical error propagation equation.

pH value. The narrow acceptance range can be adjusted and measured only by using high accuracy electrodes, by titrating the solution with fine steps through several days and by applying internal standards.

Using internal standards. Wherever possible, e.g. at pH and absorbance measurements, internal standards with known values are included into measured samples and measuring results confirming the values of standards are only accepted.

Increasing measuring accuracy on the basis of statistical considerations. In the case if standard deviation of the available statistical method represents too wide part of the accepted narrow range, the resultant accuracy can be increased with repeated measurements and by calculating the average value.

Acceptance range of derived values. Radioactive concentration or specific activity as derived values represent independent, but also narrow acceptance range which do not allow full utilization of the acceptance range given for primary values. Acceptance ranges given for derived values must be also evaluated.

At manufacturing sensitive in-vivo radiopharmaceuticals and in-vitro radioactive reagents strict compliance with technological description is far not sufficient, evaluation and reconsideration of the critical parameters are permanently necessary.

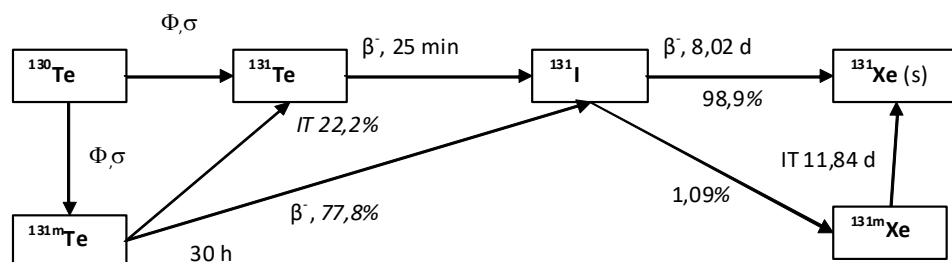
Current questions of development of ^{131}I production from point of view of cGMP

Melinda Andrászkó, János Halmavánszky, Lajos Baranyai, Környei József

Institute of Isotopes Co., Ltd. Budapest, Hungary

The production of ^{131}I isotope by the dry distillation method started in the late 70's at Institute of Isotopes. ^{131}I is an isotope with nuclear and biochemical characteristics suitable for several biomedical and nuclear medicine applications both in diagnosis and therapy. Current regulations demand full compliance with good manufacturing practice (GMP) requirements for the production of radiopharmaceuticals. This presentation describes some of our efforts in the development and testing of equipment of ^{131}I production line in order to comply with pharmaceutical, radiation safety and environmental protection requirements and improve yield of ^{131}I .

^{131}I isotope is produced by neutron irradiation of tellurium dioxide and decay of ^{131}Te and $^{131\text{m}}\text{Te}$ according to the equations shown below.



Separation of radioactive iodine from irradiated tellurium is achieved by using dry distillation method. Typical parameters for the manufacture of one batch of solution of ^{131}I isotope are specified below.

- 140 g tellurium dioxide per target.
- Irradiation time: 120 - 200 hours.
- Cooling time: 48 hours.
- Number of targets to be processed in one batch: 2 – 4.
- Yield at end of the processing: up to 450 GBq per target.

^{131}I production line at Institute of Isotopes Co., Ltd consists of a series of hot cells suitably shielded with lead wall structure and are fitted with remote tong units. Modernisation of technology is in progress and involves the features listed below.

- Development of a computerised
 - on-line monitoring system for recording temperature as a function of time during target preparation,
 - monitoring system for recording temperature and radioactivity as a function of time during dry distillation.
- Development of automated control system for air flow and optimisation of air flow parameters.
- Development of a new system including an ionisation chamber for measurement of radioactivity up to 3700 GBq.

State-of-the-art analytical techniques such as HPLC and ICP – MS would be suitable to characterise chemical properties of the ^{131}I solution, which is supplied as radiochemical agent as well as active pharmaceutical ingredient (API), or used for in-house preparation of other radiopharmaceuticals, such as ^{131}I capsules or ^{131}I labelled MIBG solution.

Significance of Validation of Radionuclidic Purity tests for Therapeutic using radionuclides

Ferenc Árva, Gergely Tóth, János Guba, Gábor Korpás dr., József Környei dr.

Institute of Isotopes Co., Ltd.

The Quality Control Group of Institute of Isotopes Co., Ltd. has validated the Radionuclidic Purity tests for the following radionuclides: Y-90, I-131, Sm-153, Ho-166 and Lu-177. They are prepared in the Research Nuclear Reactor of MTA AEKI (Hungarian Scientific Academy, Atomic Energy Research Institute) with good irradiation efficiency, for the production of different radiopharmaceuticals. These pharmaceuticals are used in the therapy of hyperthyreosis, tumour of thyroid glant, some neuroendokrin tumours, transposed bone-tumours and some arthritis.

The ^{90m}Y isotope is the impurity of ^{90}Y therapeutic radionuclide. Although this impurity has shorter physical half-life than the main isotope, but it is not pure beta-emitter radionuclide ($E_\gamma = 202.5$ and 479.5 keV), giving superfluous doses for the patients. Because of this the relative amount of ^{90m}Y should not be more than 0.5 % of the total activity of the product.

^{131}I Iodine isotope is prepared by the irradiation of tellurium-dioxide target. Its preparation has many impurities such as ^{129}I , ^{130}I , ^{133}I , ^{135}I . The yield of ^{129}I is negligible, because its low irradiation cross-section (only 0,016 barns). Other impurities have shorter physical half-life, but they are undesirable, because of their high energy gamma-photons. Their relative amount should not be more than 0.1 % of the total activity of the product.

The ^{153}Sm ($T_{1/2} = 47$ h) isotope preparation has ^{152m}Eu ($T_{1/2} = 9.3$ h) impurity even if the irradiation target is enriched ^{152}Sm -oxide because in small amount ^{151}Eu is present in the target material having very high irradiation cross-section (3150 barns). If the irradiation time exceeds 100 hours the amount of the impurity are growing too high. The relative amount of ^{152m}Eu should not be more than 0.5 % of the total activity of the product.

The ^{166}Ho therapeutic preparation has two significant impurities: ^{166m}Ho ($T_{1/2} = 30$ y) and ^{167}Ho ($T_{1/2} = 3.1$ h). These isotopes can be easily detected by their different gamma-photon energies ($E_{\gamma, \text{Ho-167}} = 346.5$ keV, and $E_{\gamma, \text{Ho-166m}} = 187$ keV, and $E_{\gamma, \text{Ho-166}} = 1379.4$ keV). The presence of these isotopes is undesired, because they give superfluous doses for the patients. Their relative amount should not be more than 0.5 % of the total activity of the product.

At last, the main impurity of ^{177}Lu ($T_{1/2} = 6.7$ days) preparation is ^{177m}Lu ($T_{1/2} = 160$ days). The main gamma-photon of ^{177}Lu has energy of 208.4 keV while the main gamma-photon energy of ^{177m}Lu is 228.4 keV. For similar reasons its presence is undesired. The relative amount of ^{177m}Lu should not be more than 0.1 % of the total activity of the product.

Since it is very expensive to buy high nucleic purity tartgets to produce the impurities, we have performed the validations using an alternative isotope. Because of these impurities are all gamma emitters as well, we used ^{154}Eu ($T_{1/2} = 8.8$ y) to model them. The ^{154}Eu has gamma photons with similar energies to that of the impurities. During the validation study we determined the following paramteres: linearity, repeatability and inter-day precision, accuracy, detection limit and quantitation limit.

During the linearity study, the correlation coefficient was always greater than 0,999%, In all cases accuracy was within the 5 % range. In case of repeatability the relative standard deviation was below 4 %, and the variance of inter-day precision was also below 5 %. The detection limit was 0,05 % and the quantisation limit was 0,04 %. During this validation all parameters have been verified.

Examination of radiochemical purity and validation of N,N'-ethylene-dicysteine (EC) content determination in EC-kit

Erzsébet Szemenyei, Gergely Tóth, József Környei

Institute of Isotopes Co., Ltd.

To examine the renal excretory function several radiopharmaceuticals are used in clinical nuclear medicine. ^{99m}Tc -EC is appropriate for renal tubular functional imaging, dynamic kidney tests and camera renography. During the dynamic test (20-25 min), 75-85 % of ^{99m}Tc -EC is excreted in the urine; it does not remain in the blood, therefore the liver does not appear on the images even if kidney function is impaired. Of the substances used for kidney-imaging ^{99m}Tc -EC provides the best resolution of images.

The EC kit consists three ("A", "B", "C") vials. Besides mannitol, ascorbic acid, sodium EDTA, disodium hydrogenphosphatedihydrate excipients, "A" vial contains 2.0 mg of EC-active ingredient. For the determination of the active ingredient content, a validated method is required according to regulations of GMP (Good Manufacturing Practice). During the validation the specificity, linearity, accuracy, repeatability (intra-day precision), inter-day precision and range of the method need to be examined.

Precise determination of EC active ingredient (EC-API) content of EC-kit based on the reaction of thiol group with 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoic acid (DTNB or Ellman's) reagent. As a result of the reaction of DTNB with thiol groups a yellow coloured product (5-thio-2-nitro-benzoate) is formed that is measured by visible spectrophotometry. This is a group-specific reaction, this method specific for thiol group of EC. During the linearity study, the correlation coefficient were always greater than 0.99, using L-cysteine and EC-API as reference standard. ($r^2 > 0.99$). In all cases accuracy was within the 98%-102% range. In case of repeatability the relative standard deviation was below 2%, and pooled variance of inter-day precision was also below 2 %. During this validation study, linearity, accuracy and repeatability and intermediate precision have been verified.

For toxicity test a „special EC-kit”* was prepared where the vials contain 20.0 mg of EC instead of 2.0 mg, enriched with its own impurities: ethylene-dicysteine (EC): 80.72%, ethylene-dicystine: 11.72%, N-methyl-cysteine: 3.78%, thiazolidine carboxylic acid: 3.78%. ^{99m}Tc labelling of „special EC-kit”* has been carried out using 865 MBq of ^{99m}Tc , after a dilution and reduction step. Labelling efficiency and radiochemical purity were determined by ascending thin layer chromatography. Significant differences were not observed in labelling efficiency after labelling compared to the normal EC-kit, the labelling efficiency was over 98%. 3 hours after labelling the efficiency decreased to 94% compared to 97% efficiency of normal kit, but the amount of reduced hydrolyzed ^{99m}Tc did not exceed 4%. 8 hours after labelling larger quantities of active impurities were detected, but these did not exceed 6%, the labelling efficiency was not decreased below 93%.

As a conclusion, the enrichment of EC-kit with its own impurities has not affected the labelling efficiency significantly after labelling. 3h and 8h later the labelling efficiency was within the acceptance criteria, applied in the study of normal EC-kit (95%), but not considerably.

*enrichment of EC-kit with its own impurities
